



## **Economia circular: Caraterização e valorização de resíduos para a aplicação na indústria de curtumes**

**CÉSAR DANIEL COUTO NEVES**

Outubro de 2019



## **Economia circular: Caraterização e valorização de resíduos para a aplicação na indústria de curtumes**

**César Daniel Couto Neves**

Outubro 2019

# **Economia circular: Caraterização e valorização de resíduos para a aplicação na indústria de curtumes**

César Daniel Couto Neves  
Outubro 2019

Orientador: Doutora Elisa Ramalho

Coorientador: Doutor António Alfredo Crispim





## Agradecimentos

Toda a tese de Mestrado envolve desafios envoltos em percalços, dúvidas, incertezas, mas acima de tudo uma sensação de superação diária. Há uma imersão no desconhecido, que se vai desbravando à medida que os obstáculos vão sendo ultrapassados e rotas vão sendo traçadas. Realço a alegria e a sensação de superação e dever cumprido no término do processo.

Nesta caminhada tive o auxílio de várias pessoas que serviram de suporte, inspiração e fonte de conhecimento para a simplificação do que parecia complicado. Assim, queria enunciar alguns dos nomes que de algum modo ajudaram na conclusão desta jornada.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à minha orientadora, Doutora Elisa Ramalho pela disponibilidade, flexibilidade, aconselhamento e supervisão oferecida ao longo de todo o trabalho. Ao Doutor António Crispim pela partilha de conhecimentos e a sua prontidão em momentos decisivos.

A todos os Colegas do Laboratório do CIETI pelo constante encorajamento e auxílio prestado em todos os momentos, pilares fundamentais sempre presentes.

Ao CTIC pela realização dos testes físico-mecânicos das peles, à empresa Resiway<sup>®</sup> pelas matérias residuais fornecidas e às empresas AVENEDA<sup>®</sup> e DIAS RUIVO<sup>®</sup> pelo fornecimento das peles.

A toda a minha Família e Amigos por serem o meu porto seguro, fonte de recarga energética para a superação de todas os desafios diários.

Certamente estes parágrafos não mencionaram todas as pessoas que fizeram parte desta importante etapa da minha vida. Desta forma, agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a concretização deste Trabalho.



## Resumo

A valorização de resíduos como forma de promover a economia circular é um assunto cada vez mais em voga. Este conceito, implementado na indústria de curtumes, promove a sustentabilidade de um setor que está a lutar para diminuir o seu impacto ambiental.

O presente trabalho teve como objetivo central a valorização de três resíduos: o bagaço de azeitona, torresmos e o acidic oil (com duas fases distintas), uma gordura residual com um alto índice de acidez proveniente de uma empresa de tratamento de resíduos.

Analisou-se o teor de humidade e de matéria mineral presente nos três resíduos, bem como o teor de gordura possível de extrair do bagaço de azeitona e torresmos.

As três gorduras foram avaliadas segundo o seu índice de acidez, índice de iodo, índice de saponificação e índice de insaponificação. Através do perfil de ésteres metílicos verificou-se que o composto presente em maior percentagem mássica era o ácido oleico, constituindo 36,3% do acidic oil fase superior, 42,0% do acidic oil fase inferior e 45,0% da gordura dos torresmos.

Após a caracterização das gorduras estas foram sulfatadas e sulfitadas de forma a poderem ser usadas no processo de engorduramento e consequentemente recurtume do couro.

A avaliação dos resultados foi realizada através da comparação dos testes físico-mecânicos das peles, em relação ao padrão e valores mínimos exigidos pelo mercado. Verificou-se que na maioria dos casos as gorduras mais sulfatadas proporcionaram à pele melhores propriedades mecânicas, superiores ao padrão e à referência. A gordura sulfatada que apresentou melhor desempenho foi o AO SA-20, gordura do acidic oil sulfatado a 20% (mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /100 g de gordura) e o pior foi obtido nos torresmos 10% (Torr SA-10).

Foram produzidas gorduras sulfitadas com e sem a adição de peróxido de hidrogénio, no qual se fez variar a massa adicionada de metabissulfito de sódio: 5; 15 e 22% (g metabissulfito/100 g gordura). A gordura sulfitada que proporcionou às peles melhores resultados foi a BA SI-15, gordura do bagaço de azeitona sulfitada a 15% (g metabissulfito/100 g gordura) e a que apresentou piores resultados foi a gordura do bagaço de azeitona sulfitada a 22% com 5% de peróxido de hidrogénio (BA SI-22-CP).

Na maioria dos casos, as amostras apresentaram valores superiores aos de referência, destacando-se as gorduras mais sulfatadas e as mais sulfitadas (sem adição de peróxido).

Verificou-se a aplicabilidade destas gorduras residuais no processo de recurtume do couro, aumentando assim o leque de opções para uma indústria sustentável baseada no conceito de “resíduo zero”.

**Palavras-chave:** Gordura, Curtumes, Economia circular, Resíduos, Gordura sulfatada e sulfitada, *Wet-blue*

## Abstract

Waste recovery is a way to stimulate the circular economy, an increasingly important issue. This concept, implemented in the tanning industry, improves the sustainability of the sector, reducing the environmental impact.

The main objective of this work is the appreciation of three residues: olive pomace, greaves and acidic oil (with two distinct phases), a residual fat with a high acidity from a waste treatment company.

The moisture and mineral content present in the three residues and the fat content from olive pomace and greaves were analysed. The three fats were evaluated according to their acidity index, iodine index, saponification index and unsaponification index.

In addition to the tests mentioned, the fraction of fatty acid methyl esters present in acidic oil and greases fat was evaluated. From the analysis of the methyl ester profile it was concluded that the compound with the highest percentage by weight was oleic acid, constituting 36.3% of the upper phase acidic oil, 42.0% of the lower phase acidic oil and 45.0% of the fat of the greaves.

The fats were sulfated and sulfitated for the purpose of their use in the leather fattening and retanning process.

The results were evaluated by comparing the physical-mechanical tests of the skin, in relation to the standard and minimum values required by the market.

It was concluded that in most cases the fats with the highest degree of sulfation gave the skin better mechanical properties, better than the standard and reference. The sulfate fat that produced the best results was acidic oil with a sulfatation degree of 20% (mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  / 100 g fat) and the worst result was 10% sulfated greaves fat.

Sulfited fats were produced with and without the addition of hydrogen peroxide with different amounts of sodium metabisulfite added. The sulfite fat that produced the best results was olive pomace fat with a sulfitation degree of 15% (g sodium metabisulfite / 100 g fat) and the worst result was 22% sulfite olive pomace fat with 5% of hydrogen peroxide.

In general, the samples had values above the reference, especially the most sulfated and sulfited fats (without peroxides).

The applicability of these residual fats in the leather retanning process was verified, increasing the range of options for a sustainable industry based on the concept of “zero waste”.

**Key words:** Fat, Tannery, Circular Economy, Waste, Sulfated and Sulfited Fat, *Wet-blue*

# Índice

<b>1. Introdução .....</b>	<b>1</b>
1.1. Objetivos da tese.....	1
1.2. Organização da tese .....	2
<b>2. Óleos e gorduras.....</b>	<b>3</b>
2.1. Compostos químicos presentes nos óleos e gorduras .....	3
2.2. Importância da valorização de gorduras residuais.....	5
2.2.1. Exemplo de gorduras residuais .....	5
2.2.2. Possíveis aplicações das gorduras residuais.....	7
<b>3. A Pele e a indústria de curtumes .....</b>	<b>9</b>
3.1. A pele.....	9
3.2. Indústria de curtumes.....	11
3.3. O engorduramento e a importância das gorduras sulfatadas e sulfitadas .	16
3.3.1. Gorduras sulfatadas .....	17
3.3.2. Gorduras sulfitadas.....	17
3.3.3. Fatores que influenciam o engorduramento .....	18
<b>4. Materiais e métodos .....</b>	<b>21</b>
4.1. Matéria-prima usada como fonte de gordura.....	21
4.1.1. Extração por solventes (Soxhlet).....	21
4.2. Caracterização da matéria-prima.....	22
4.2.1. Produção de ésteres para a determinação do perfil dos ácidos gordos nas gorduras/óleos .....	23
4.2.2. Ensaio de desgomagem e caracterização do produto.....	25
4.3. Produção de gorduras sulfatadas e sulfitadas .....	27
4.3.1. Sulfatação.....	27
4.3.2. Sulfitação .....	28

4.4.	Aplicação das gorduras na etapa do engorduramento .....	30
4.5.	Testes mecânicos .....	33
<b>5.</b>	<b>Resultados e discussão .....</b>	<b>35</b>
5.1.	Análise das gorduras residuais .....	35
5.2.	Valorização das gorduras residuais .....	42
5.2.1.	Análise das gorduras sulfatadas .....	42
5.2.2.	Análise das gorduras sulfitadas .....	44
5.3.	Análise físico-mecânica das peles .....	45
5.3.1.	Peles tratadas com gorduras sulfatadas .....	45
5.3.2.	Peles tratadas com gorduras sulfitadas .....	50
<b>6.</b>	<b>Conclusões e sugestões para trabalhos futuros .....</b>	<b>57</b>
	<b>Bibliografia .....</b>	<b>61</b>
	<b>Anexos .....</b>	<b>65</b>



## Índice de Figuras

<b>Figura 1.1.</b> Evolução de uma economia linear para uma economia circular <sup>[2]</sup> .....	1
<b>Figura 2.1.</b> Estrutura geral de um triglicerídeo <sup>[6]</sup> .....	3
<b>Figura 2.2.</b> Exemplos de ácidos gordos saturados <sup>[7]</sup> .....	4
<b>Figura 2.3.</b> Exemplos de ácidos gordos insaturados: A-monoin saturados; B-polinsaturados <sup>[7]</sup> .....	4
<b>Figura 2.4.</b> Ciclo ideal dos resíduos sólidos urbanos <sup>[13]</sup> .....	6
<b>Figura 2.5.</b> Representação do esquema de produção de azeite num lagar tradicional <sup>[14]</sup>	7
<b>Figura 3.1.</b> Representação esquemática da estrutura de uma pele típica de mamífero <sup>[20]</sup> .....	9
<b>Figura 3.2.</b> Partes constituintes do couro bovino: 1- Cabeço; 2- Dorso; 3- Barriga ou flancos <sup>[21]</sup> .....	10
<b>Figura 3.3.</b> Leque de produtos trabalhados com couro <sup>[25]</sup> .....	11
<b>Figura 3.4.</b> Maiores produtores de couro a nível mundial em 2016 <sup>[26]</sup> .....	12
<b>Figura 3.5.</b> Esquema resumo das etapas de tratamento do couro <sup>[3]</sup> .....	13
<b>Figura 3.6.</b> <i>Wet-white</i> e <i>wet-blue</i> ainda húmidos <sup>[32]</sup> .....	14
<b>Figura 3.7.</b> Fulões <sup>[34]</sup> .....	15
<b>Figura 3.8.</b> Secagem da pele nas condições ambiente <sup>[34]</sup> .....	16
<b>Figura 3.9.</b> Modelo de uma estrutura aniónica emulsionada em água <sup>[20]</sup> .....	19
<b>Figura 3.10.</b> Ligação entre o óleo aniónico e o grupo amina (positivo) do colagénio na etapa de fixação <sup>[35]</sup> .....	19
<b>Figura 3.11</b> Modelo esquemático das variáveis inerentes ao processo de engorduramento <sup>[20]</sup> .....	20
<b>Figura 4.1.</b> A- Torresmo; B- Bagaço de azeitona; C- Acidic oil.....	21
<b>Figura 4.2.</b> Representação esquemática de uma extração com Soxhlet e constituintes principais: 1- Balão de destilação; 2-Braço de destilação; 3- Cartucho; 5- Sifão; 6- Condensador Dimroth; 7- Entrada de agua fria; 8- Saída de água; 9- Manta de aquecimento <sup>[44]</sup> .....	22
<b>Figura 4.3.</b> Banho-maria com agitação usado para realizar as etapas de esterificação e transesterificação.....	23
<b>Figura 4.4.</b> Separação da glicerina (fase inferior) da fase de ésteres (fase superior) ....	24

<b>Figura 4.5.</b> Cromatógrafo gasoso com detectores FID com injeção automática (DANI GC-1000).....	25
<b>Figura 4.6.</b> A- Produção da radiação característica; B- Representação do funcionamento de um XRF DE <sup>[47], [48]</sup> .....	26
<b>Figura 4.7.</b> Espectrômetro XRF-DE (OXFORD INST. X-SUPREME 8000) <sup>[47]</sup> .....	26
<b>Figura 4.8.</b> Representação das quatro etapas necessárias para o processo de sulfatação bem como a aparência final no término de cada estágio.....	27
<b>Figura 4.9.</b> Instalação onde o processo de sulfatação foi realizado.....	27
<b>Figura 4.10.</b> Instalação onde o processo de sulfitação foi realizado .....	29
<b>Figura 4.11.</b> <i>Wet-Blue</i> recortado em pequenos quadrados devidamente pesados .....	30
<b>Figura 4.12.</b> Fulões da marca Mathis usado durante o processo de recurtume .....	31
<b>Figura 4.13.</b> Fluxograma sequencial da etapa de recurtume do <i>wet-blue</i> Aveneda R.H 1,6 mm.....	31
<b>Figura 4.14.</b> Fluxograma sequencial da etapa de recurtume do <i>wet-blue</i> Dias Ruivo R.H 1,3 mm PT e ES .....	32
<b>Figura 4.15.</b> Exemplo de provete usado para determinar a resistência ao rasgo <sup>[49]</sup> .....	33
<b>Figura 4.16.</b> Lastômetro e respetivo provete <sup>[51]</sup> .....	34
<b>Figura 5.1.</b> Acidic oil dividido em duas fases (liquida-superior e sólida-inferior) .....	37
<b>Figura 5.2.</b> Decantação pós transesterificação do acidic oil e formação de emulsão....	38
<b>Figura 5.3.</b> Espectro obtido da análise no XRF.....	39
<b>Figura 5.4.</b> Soluções de ésteres metílicos: (A)- Fase superior do AO; (B)- Fase inferior do AO; (C)- Torresmos .....	40
<b>Figura 5.5.</b> Cromatograma comparativo dos valores obtidos para o AO fase superior e inferior.....	41
<b>Figura 5.6.</b> Cromatograma obtido para os ésteres produzidos a partir da gordura dos torresmos .....	41
<b>Figura 5.7.</b> Aparência final das gorduras sulfatadas AO SA-10 (A) e AO SA-20 (B); Torr SA-10 (C) e Torr SA-20 (D); BA SA-20 (E) .....	43
<b>Figura 5.8.</b> Aparência final das gorduras sulfatadas (A)- Torresmos; (B)- Bagaço de azeitona; (C)- Acidic Oil (aparência similar com e sem peróxido) .....	44
<b>Figura 5.9.</b> Alongamento na rotura de flor (mm) em peles <i>Wet-Blue</i> Aveneda R.H 1,6 mm tratadas com três tipos de gorduras sulfatadas a 20% .....	45

<b>Figura 5.10.</b> Carga de rotura da flor (mm) em peles <i>Wet-Blue</i> Aveneda R.H 1,6 mm tratadas com três tipos de gorduras sulfatadas a 20% .....	46
<b>Figura 5.11.</b> Carga média de rotura ao rasgo (N) em peles <i>Wet-Blue</i> Aveneda R.H 1,6 mm tratadas com três tipos de gorduras sulfatadas a 20 % .....	46
<b>Figura 5.12.</b> Alongamento na rotura de flor (mm) para o <i>Wet-Blue</i> Dias Ruivo 1,3 mm tratado com gorduras com dois graus de sulfatação diferentes (10 e 20%) .....	48
<b>Figura 5.13.</b> Carga de rotura da flor (N) para o <i>Wet-Blue</i> Dias Ruivo 1,3 mm tratado com três tipos de gorduras com dois graus de sulfatação diferentes (10 e 20%).....	48
<b>Figura 5.14.</b> Carga média de rotura ao rasgo (mm) para o <i>Wet-Blue</i> Dias Ruivo 1,3 mm tratado com três tipos de gorduras com dois graus de sulfatação diferentes (10 e 20%) .....	49
<b>Figura 5.15.</b> Alongamento na rotura de flor (mm) para o <i>Wet-Blue</i> Dias Ruivo 1,3 mm PT tratado com três gorduras sulfitadas a 22% com adição de 5% de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	51
<b>Figura 5.16.</b> Carga de rotura da flor (mm) para o <i>Wet-Blue</i> Dias Ruivo 1,3 mm PT tratado com três gorduras sulfitadas a 22 % com adição de 5 % de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	51
<b>Figura 5.17.</b> Carga média de rotura ao rasgo (mm) para o <i>Wet-Blue</i> Dias Ruivo 1,3 mm PT tratado com três gorduras sulfitadas a 22% com adição de 5% de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	52
<b>Figura 5.18.</b> Alongamento na rotura de flor (mm) para o <i>Wet-Blue</i> Dias Ruivo 1,3 mm ES tratado com 3 gorduras sulfitadas a 5, 15 e 22 %, com um ensaio com adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	53
<b>Figura 5.19.</b> Carga de rotura da flor (mm) para o <i>Wet-Blue</i> Dias Ruivo 1,3 mm ES tratado com 3 gorduras sulfitadas a 5, 15 e 22 %, com um ensaio com adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	54
<b>Figura 5.20.</b> Carga média de rotura ao rasgo (mm) para o <i>Wet-Blue</i> Dias Ruivo 1,3 mm ES tratado com 3 gorduras sulfitadas a 5, 15 e 22%, com um ensaio com adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	54



## Índice de Tabelas

<b>Tabela 3.1.</b> Os 10 principais exportadores de calçados de couro (2015) <sup>[28]</sup> .....	12
<b>Tabela 3.2.</b> Classificação dos óleos consoante o teor de SO <sub>3</sub> combinado <sup>[38]</sup> .....	20
<b>Tabela 4.1.</b> Resumo das porções adicionadas no processo de sulfatação: massa de gordura, volume de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e NaOH 5 M.....	28
<b>Tabela 4.2.</b> Resumo das porções adicionadas no processo de sulfitação (com peróxido): massa de gordura, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (35%) e metabissulfito de sódio.....	29
<b>Tabela 4.3.</b> Resumo das porções adicionadas no processo de sulfitação (sem peróxido): massa de gordura e metabissulfito de sódio (houve um ensaio com adição de peróxido de hidrogénio) .....	29
<b>Tabela 4.4.</b> Valores de referência dos testes físico-mecânicos <sup>[49], [52]</sup> .....	34
<b>Tabela 5.1.</b> Tabela resumo das características da amostra bruta e da gordura dos três resíduos .....	35
<b>Tabela 5.2.</b> Valores de referência para o I.I, I.S e Insap. do BA e Torresmos <sup>[38], [53]</sup> ...	36
<b>Tabela 5.3.</b> Análise da fase superior e inferior do acidic oil segundo o índice de acidez e o índice de iodo .....	37
<b>Tabela 5.4.</b> Teor de insolúveis em acetona na fase superior e inferior do AO com e sem desgomagem.....	38
<b>Tabela 5.5.</b> Caracterização dos ésteres metílicos produzidos quanto ao I.A, I.I e teor de enxofre.....	40
<b>Tabela 5.6.</b> Teor de éster metílicos de ácidos gordos (% m/m) presentes na gordura do AO superior e inferior e nos torresmos, obtidos através de cromatografia gasosa .....	40
<b>Tabela 5.7.</b> Resultados obtidos para o índice de iodo, índice de acidez e SO <sub>3</sub> combinado para todas as gorduras sulfatadas .....	43
<b>Tabela 5.8.</b> Resultados obtidos para o índice de iodo para as gorduras sulfatadas sem H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	44
<b>Tabela 5.9.</b> Classificação, segundo a firmeza e maciez, das peles Aveneda R.H 1,6 mm engorduradas com três tipos de gorduras sulfatadas a 20% .....	47
<b>Tabela 5.10.</b> Classificação, segundo a firmeza e maciez das peles Dias Ruivo R.H 1,3 mm PT engorduradas com três tipos de gorduras sulfatadas a 10 e 20% .....	49

**Tabela 5.11.** Classificação, segundo a firmeza e maciez, das peles Dias Ruivo R.H 1,3 mm PT engorduradas com três tipos de gorduras sulfitadas a 22% com adição de peróxido..... 52

**Tabela 5.12.** Classificação, segundo a firmeza e maciez, das peles Dias Ruivo R.H 1,3 mm ES engorduradas com gorduras com três graus de sulfitação: 5 %; 15 % e 22 % (7 gorduras s/peróxido e 1 gordura c/peróxido) ..... 55

## Índice de Equações

<b>Equação 3.1.</b> Reação de sulfatação <sup>[41]</sup> .....	17
<b>Equação 3.2.</b> Conversão do sulfato ácido em sal básico <sup>[41]</sup> .....	17
<b>Equação 3.3.</b> Reação de epóximação <sup>[41]</sup> .....	18
<b>Equação 3.4.</b> Sulfitação do anel epóxi de um óleo epoxidado <sup>[41]</sup> .....	18
<b>Equação 3.5.</b> Reação de hidrólise do metabissulfito <sup>[42]</sup> .....	18
<b>Equação 3.6.</b> Reação de oxidação-redução do anião bissulfito com o peróxido de hidrogénio <sup>[42]</sup> .....	18





## Nomenclatura

Símbolos	Significado	Unidades
$C_x$	Concentração de x	mol/L
I.A	Índice de acidez	mg KOH/g amostra
I.I	Índice de iodo	g iodo/100 g amostra
I.Insap	Índice de insaponificação	%
I.S	Índice de saponificação	mg KOH/g amostra
m	Massa	g/mol
MM	Massa molar	g
R.H	Rebaixamento da pele	mm
T	Volume de titulante gasto no ensaio da amostra	mL
$V_x$	Volume de x	mL
W	Massa de gordura utilizada	g

Abreviatura	Significado
AO	Acidic oil
AGL	Ácidos gordos livres
AS	Ácido Sulfúrico (98%)
BA	Bagaço de azeitona
b.s.	Base seca
CIETI	Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial
CP	Presença de Peróxido de Hidrogénio
CTIC	Centro Tecnológico das Indústrias do Couro
DR	Empresa Dias Ruivo
EN	Norma Europeia
ES	Espanha
FAME	Éster metílicos de ácidos gordos
fi	Fase inferior
fs	Fase superior
GC	Cromatografia gasosa
ISO	International Organization for Standardization
MB	Metabissulfito de sódio
PT	Portugal
SA	Gordura Sulfatada
SI	Gordura Sulfitada
Torr	Torresmos
XRF	Fluorescência de raio X



# 1. Introdução

Na sociedade atual a necessidade de rentabilizar o uso de recursos está na ordem do dia. O uso de matérias-primas de forma consciente que alie uma preocupação económica, ambiental e social, é cada vez mais uma questão prioritária. Para que tal seja possível, o reaproveitamento de resíduos é essencial para a promoção da sustentabilidade e competitividade da sociedade atual. Todas estas medidas baseiam-se em conceitos de economia circular e de resíduo zero, no qual pretende-se que a produção possa ser feita em circuito fechado (Figura 1.1) <sup>[1]</sup>.



**Figura 1.1.** Evolução de uma economia linear para uma economia circular <sup>[2]</sup>

A indústria de curtumes, considerada a 4<sup>a</sup> mais poluidora do mundo, tem realizado um esforço permanente para mitigar o seu impacto ambiental. Desse modo várias pesquisas tem sido realizadas de forma a criar alternativas mais sustentáveis no presente sistema produtivo <sup>[3]</sup>.

Com esse objetivo, este trabalho denominado “Economia circular: Caracterização e valorização de resíduos para a aplicação na indústria de curtumes” no âmbito da unidade curricular Dissertação/Estágio do Mestrado de Engenharia Química – Ramo de Energia e Biorrefinaria, visa o reaproveitamento de gorduras de proveniências diferentes, bagaço de azeitona, torresmos e acidic oil e o estudo da sua aplicabilidade na etapa do recurtume do couro (engorduramento).

## 1.1. Objetivos da tese

A presente dissertação tem como objetivo principal o estudo da aplicabilidade de diferentes gorduras: acidic oil, bagaço de azeitona e torresmos, na etapa de engorduramento do couro. Esta etapa tem como foco principal conferir maciez e firmeza às peles, pelo que se trata de um estágio fundamental para a obtenção de couro de qualidade. Para que as gorduras pudessem ser aplicadas na etapa de engorduramento foram primeiramente tratadas, produzindo-se gorduras sulfatadas e sulfitadas.

Além do estudo já referido foram realizadas análises quantitativas a vários parâmetros importante no que diz respeito ao estudo das gorduras. Essas análises revelaram-se de especial importância, tornando possível comparar as propriedades das três gorduras e o impacto da conversão das mesmas em gorduras sulfatadas e sulfitadas.

## **1.2. Organização da tese**

Esta dissertação encontra-se dividida em 6 capítulos, conforme se descreve a seguir.

O presente capítulo aborda de uma forma geral, introdutória, os temas a tratar e os objetivos principais. O capítulo 2 é dedicado ao tema das gorduras e óleos residuais, a sua valorização e exemplos de aplicação.

No capítulo 3 é feita uma breve abordagem à constituição da pele, a importância da indústria do couro e as várias etapas de tratamento do couro. O último subcapítulo foca-se na etapa de engorduramento e na relevância e modo de ação das gorduras sulfatadas e sulfitadas.

No capítulo 4 é feita uma descrição da metodologia utilizada para o estudo dos diferentes objetivos e no capítulo 5 estão sintetizados os resultados obtidos e a respetiva análise e discussão.

O capítulo 6 aborda as conclusões retiradas da elaboração do trabalho bem como sugestões para trabalhos futuros.

## 2. Óleos e gorduras

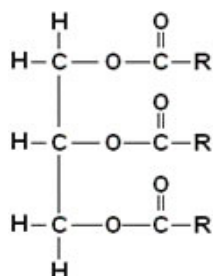
As gorduras e os óleos são obtidos através de uma ampla gama de fontes, e a sua origem irá ditar as suas características. São insolúveis em água (hidrofóbicas) e podem ser de origem animal ou vegetal. Centenas de sementes e frutas contêm óleo e todos os animais produzem gordura.

Os termos gorduras e óleos são usados de forma intercambiável, e a escolha dos mesmos geralmente é baseada no estado físico do material a que se encontra à temperatura ambiente. Geralmente nessas condições as gorduras são sólidas e os óleos são líquidos. No entanto, é a composição química que define a classificação de gordura ou óleo que, por sua vez, determina a adequação desta em vários processos e aplicações <sup>[4]</sup>.

### 2.1. Compostos químicos presentes nos óleos e gorduras

Os compostos presentes nas gorduras e óleos podem ser classificados em dois grandes grupos: glicerídeos e os não glicerídeos (Fosfolipídios, ceras, esteróis, etc.)

Os glicerídeos são a classe de maior interesse e são definidos como produtos derivados da esterificação de uma molécula de glicerol com até três moléculas de ácidos gordos, denominados triglicerídeos (Figura 2.1) <sup>[5]</sup>.



**Figura 2.1.** Estrutura geral de um triglicerídeo <sup>[6]</sup>

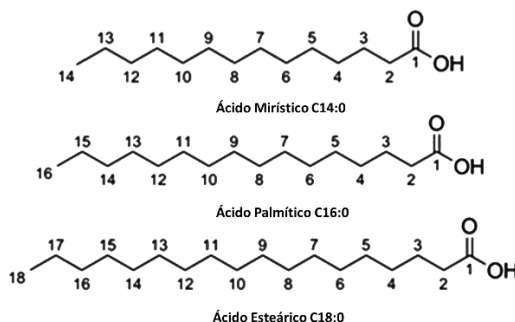
Além dos triglicerídeos, os óleos e gorduras contêm vários componentes em menor proporção, como mono e diglicerídeos (importantes como emulsionantes), ácidos gordos livres, proteínas, esteróis entre muitos outros <sup>[5]</sup>.

Os ácidos gordos são ácidos carboxílicos de cadeia longa, que podem encontrar-se na forma livre ou esterificada. A classificação destes compostos é feita de acordo com o comprimento da cadeia carbonada, do número, da posição e da configuração das cadeias duplas.

De acordo com o número de cadeias duplas presentes podem ser classificados como saturados ou insaturados.

## • Saturados

Os ácidos gordos saturados (Figura 2.2) não apresentam ligações duplas carbono-carbono e são designados de acordo com o número de átomos de carbono e com o sufixo -óico do ácido carboxílico correspondente. São menos reativos e têm o ponto de fusão mais elevado que os ácidos gordos insaturados.

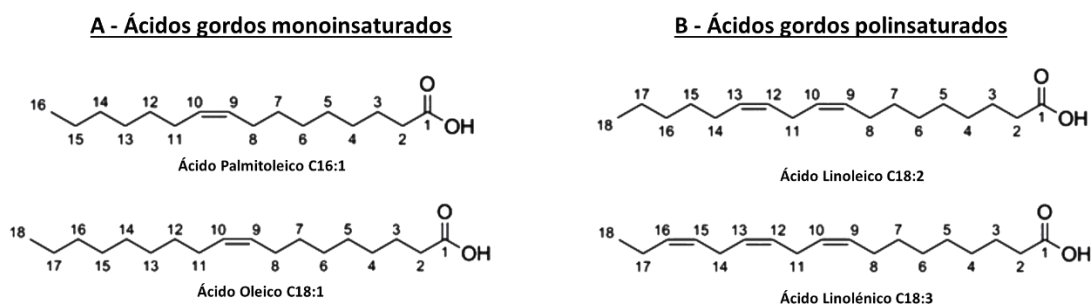


**Figura 2.2.** Exemplos de ácidos gordos saturados <sup>[7]</sup>

O ácido gordo palmítico (Figura 2.2) é o principal ácido gordo saturado presente nas gorduras animais e ocorre em todos os óleos vegetais. As fontes de gordura e óleo com teor de ácidos gordos palmíticos (C-16: 0) relativamente altos incluem a gordura de porco (~ 26%), sebo (~ 24%) e o azeite de oliva (7,5-20%) <sup>[4]</sup>.

## • Insaturados

Tendo em conta o número de insaturações, estes ácidos gordos podem ser mono ou polinsaturados. Os ácidos gordos monoinsaturados caracterizam-se por terem apenas uma ligação dupla, sendo o mais abundante o ácido oleico (Figura 2.3-A) com uma percentagem mássica significativa no azeite de oliva (55-83%) e na gordura de porco (40 a 50%) <sup>[4], [8]</sup>.



**Figura 2.3.** Exemplos de ácidos gordos insaturados: A-monoinsaturados; B-polinsaturados <sup>[7]</sup>

Os ácidos gordos polinsaturados (Figura 2.3-B) têm duas ou mais ligações duplas. Tornam-se mais reativos à medida que esse número de ligações aumenta. O linoleico é o mais comum, cujo teor no azeite de oliva varia entre 3,5 e 21% e na gordura de porco entre 5 a 15% <sup>[4], [8]</sup>.

## **2.2. Importância da valorização de gorduras residuais**

As gorduras residuais ainda apresentam frações que podem ser valorizadas, que podem ser recuperadas através de processos de extração e incorporadas em diferentes áreas de atividade [9].

As principais consequências ambientais da não valorização das gorduras e óleos podem ser divididas em duas problemáticas. Caso as gorduras e principalmente os óleos sejam rejeitados sem tratamento prévio, podem causar impermeabilização do solo, o que impede a infiltração da água, além de contribuir para a poluição dos vários efluentes. Por outro lado, o seu não aproveitamento acarreta uma maior quantidade de resíduos biodegradáveis depositados em aterros e um incremento nos gastos relativos ao tratamento de óleos e gorduras em estações de tratamento de águas residuais [10].

Quanto à componente económica, a nível industrial, a matéria-prima deve apresentar um conteúdo em óleo superior a 12%, ser de obtenção fácil, existir em abundância e a preços competitivos [11].

A principal vantagem em relação à utilização de gordura ou óleo recuperados em relação à matéria "virgem", reside no facto do uso da primeira alternativa contribuir para o fomento de práticas ambientais sustentáveis, o que contribui para a ascensão da economia circular e de resíduo zero.

### **2.2.1. Exemplo de gorduras residuais**

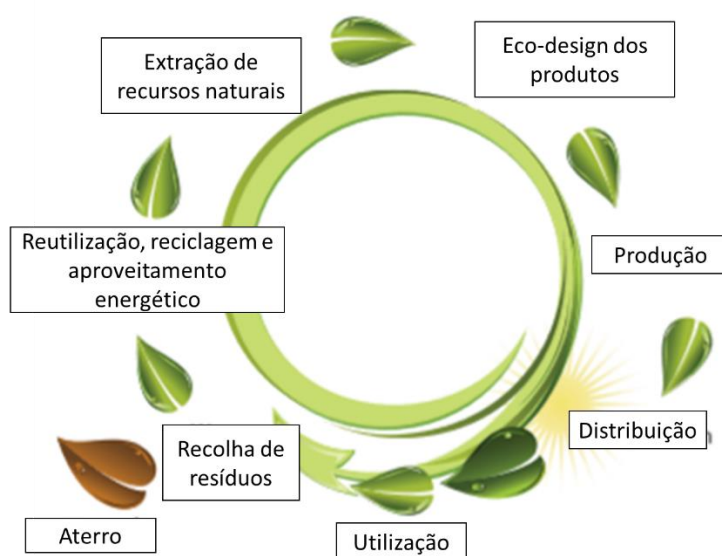
Os resíduos utilizados para a extração de gordura podem ter várias origens. Pode-se destacar os resíduos provenientes das seguintes áreas de atuação:

- Indústria agroalimentar;
- Indústria de transformação alimentar;
- Indústria dos lacticínios;
- Conservas Hotelaria e serviços;
- Distribuição alimentar;
- Estações de tratamento de águas residuais [9].

Como exemplo de matéria-prima utilizada, pode referir-se o caso de alimentos fora de prazo, que já não podem ser consumidos.

De facto, em Portugal cada cidadão em média desperdiça 132 kg por ano de comida e 17% dos alimentos são rejeitados antes de chegar ao consumidor final. De forma a reduzir estes números têm sido tomadas várias iniciativas com o objetivo de limitar os desperdícios desde a cadeia de produção até ao consumidor final <sup>[12]</sup>.

Apesar deste flagelo, os resíduos provenientes da indústria alimentar podem ainda ser valorizados, o que contribui para um menor impacto ambiental e a reintrodução das matérias-primas em diferentes áreas, ou seja, contribui para a implementação de uma economia circular (Figura 2.4).

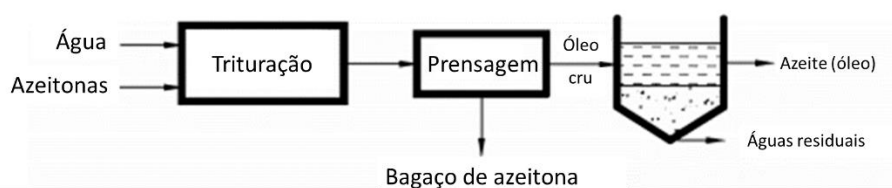


**Figura 2.4.** Ciclo ideal dos resíduos sólidos urbanos <sup>[13]</sup>

Vários aperitivos, como por exemplo amendoim, batatas fritas, ampla variedade de bolos e outros *snacks*, apresentam um alto teor de gordura, fator que viabiliza a sua extração. É o caso dos **torresmos**, uma preparação culinária feita de pele de porco frita.

Também temos o caso dos resíduos que são produzidos durante o processo produtivo. É o caso do **bagaço de azeitona**, um subproduto da cadeia de produção do azeite (azeite de oliva). Existem vários métodos de produção, mas o método de prensa (lagar tradicional) permite obter um bagaço de azeitona com um maior teor de gordura, frequentemente superior a 10% em massa. Este é o subproduto sólido do processo de prensagem apresentado no esquema da Figura 2.5 <sup>[14]</sup>.





**Figura 2.5.** Representação do esquema de produção de azeite num lagar tradicional <sup>[14]</sup>

Outros resíduos, obtidos como subproduto do refino de óleos (animais e vegetais) entre outras fontes, é o **acidic oil** (óleo ácido). Este é constituído maioritariamente por ácidos gordos livres (AGL) e acilgriceróis, principalmente triglicerídeos <sup>[15]</sup>.

### 2.2.2. Possíveis aplicações das gorduras residuais

Estas gorduras podem ser usadas em diferentes áreas, como por exemplo na produção dos seguintes produtos:

- Biodiesel;
- Biolubrificantes;
- Bioplásticos e Biopolímeros;
- Surfactantes de origem natural (Bio surfactantes) <sup>[16], [17]</sup>.

Os surfactantes são usados numa ampla variedade de aplicações devido à sua capacidade de reduzir a tensão superficial. São aplicados principalmente em detergentes, produtos de limpeza e cosméticos, mas a sua área de aplicação é muito mais vasta. Também são aplicados na produção de couro, papel, têxtil, tintas de impressão, revestimentos entre muitos outros <sup>[18]</sup>.

A denominação surfactante natural é aplicada a todos os surfactantes sintetizados a partir de matérias-primas naturais, como é o caso das gorduras residuais provenientes de origem animal ou vegetal <sup>[17]</sup>.

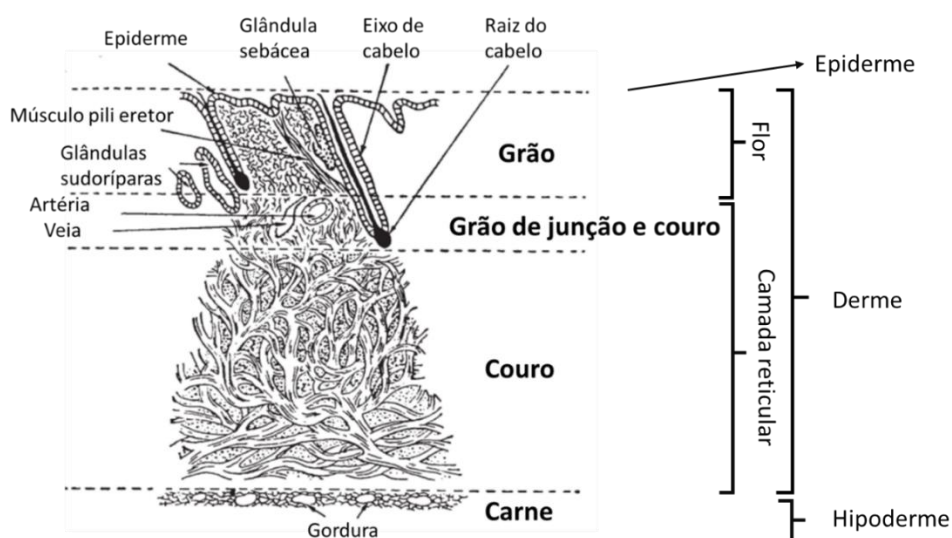
A aplicação destes agentes surfactantes será discutido com maior pormenor no capítulo 3.3, estando a sua aplicação centrada no engorduramento do couro.



### 3. A Pele e a indústria de curtumes

#### 3.1. A pele

A pele, o revestimento externo de todos os vertebrados, é o órgão principal do sistema tegumentar. Anexos da pele, como o cabelo, os pelos, as unhas, as glândulas sudoríparas e sebáceas fazem parte desse mesmo sistema. Comumente a pele é dividida em três zonas: a epiderme; derme e hipoderme (Figura 3.1) [19].



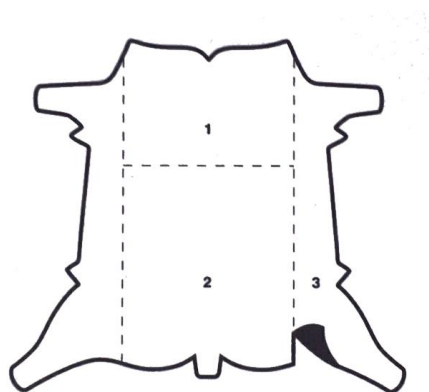
**Figura 3.1.** Representação esquemática da estrutura de uma pele típica de mamífero [20]

A epiderme, que é constituída principalmente por queratina, representa 1% da espessura total e é eliminada nos estágios iniciais do processamento da pele, juntamente com cabelo, folículos pilosos e material córneo.

Abaixo da epiderme há a derme, que representa 85% da espessura da pele e é constituída principalmente por feixes de queratina e elastina, sintetizados pelos fibroblastos, células de relevante importância para a promoção das propriedades elásticas da pele. Forma um tecido conjuntivo rico em colagénio e proteínas que é dividida em duas zonas: Flor e camada reticular.

Na camada mais externa temos a chamada flor ou grão (Figura 3.1), que representa aproximadamente um quarto da espessura da derme e é a área na qual as fibras de colagénio são mais compactas. Na zona mais interior da derme encontra-se a camada reticular que apresenta uma densidade fibrosa menor.

A zona mais profunda da pele é a hipoderme constituída maioritariamente por gordura e tecido conjuntivo pelo que é normalmente removida no início das etapas de tratamento das peles [20].



**Figura 3.2.** Partes constituintes do couro bovino: 1- Cabeço; 2- Dorso; 3- Barriga ou flancos [21]

A espessura da pele varia de acordo com a área do corpo do animal (Figura 3.2): O dorso é a parte mais valiosa porque é mais espessa, com uma estrutura fibrosa mais uniforme e com uma superfície maior (45-55%); os lados têm uma estrutura fibrosa mais solta e uma espessura menor; o cabeço têm a mesma espessura que o dorso, mas uma estrutura fibrosa mais solta [22].

- Métodos para conservar a pele

Na atualidade a fonte principal de pele para a produção de couro é proveniente do gado bovino, caprino e suíno, mas muitas outras espécies são usadas para esse fim. A pele obtida após ser esfolada é denominada como pele crua.

A pele crua é um material delicado que se não for devidamente tratado sofrerá degradação por putrefação, principalmente devido à ação de enzimas proteolíticas, ou seja, a pele apodrece e perde todas as suas propriedades.

Existem várias técnicas que possibilitam que a pele se preserve no tempo e mantenha as suas propriedades, como é o caso da cura com sal, desidratação com solventes, secagem e decapagem ácidas [23].

O couro resulta da interação de agentes químicos com as proteínas da pele a tratar, na qual as mesmas são curtidas. Esta etapa é antecedida por um longo processo de tratamentos mecânicos e químicos. O objetivo do curtimento das peles é tornar a pele durável, macia, porosa e opaca. Pretende-se também conferir ao material boa estabilidade dimensional numa ampla gama de condições físicas e químicas, bem como em condições extremas do valor do pH,

temperatura e humidade. As condições de tratamento do couro serão discutidas com maior pormenor no capítulo que se segue (capítulo 3.2) <sup>[19], [23], [24]</sup>.

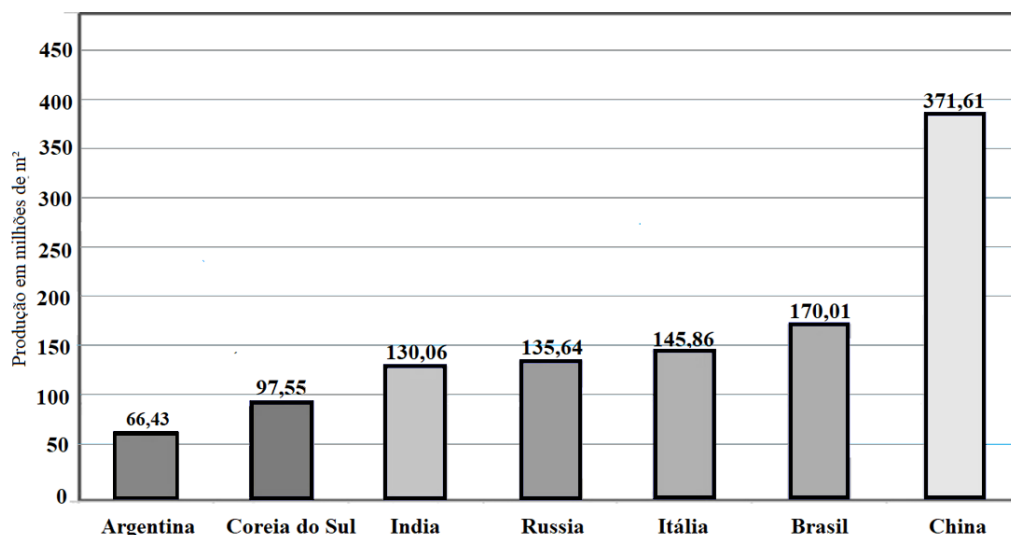
### 3.2. Indústria de curtumes

A indústria de curtumes é uma das mais importantes a nível mundial. Produtos de mobiliário, sofás, artigos desportivos, sapatos, relógios, assentos automóveis entre muitos outros usos, dependem da produção do couro para a sua manufatura (Figura 3.3).



**Figura 3.3.** Leque de produtos trabalhados com couro <sup>[25]</sup>

Atualmente o maior produtor mundial é a China, que produziu em 2016 aproximadamente quatrocentos milhões de metros quadrados de couro ( $3,71 \times 10^8 \text{ m}^2$ ), 63% proveniente do gado bovino e 33% do gado caprino. A nível europeu o maior fabricante é a Itália, impulsionada pela indústria automóvel e calçado. Nesse país, em 2016, a produção rondou o valor de cento e cinquenta milhões de metros quadrados de couro ( $1,46 \times 10^8 \text{ m}^2$ ), dos quais 73% teve proveniência bovina e 27% caprina. O gráfico da Figura 3.4 resume a produção dos sete maiores fabricantes de couro natural a nível mundial <sup>[26]</sup>.



**Figura 3.4.** Maiores produtores de couro a nível mundial em 2016 <sup>[26]</sup>

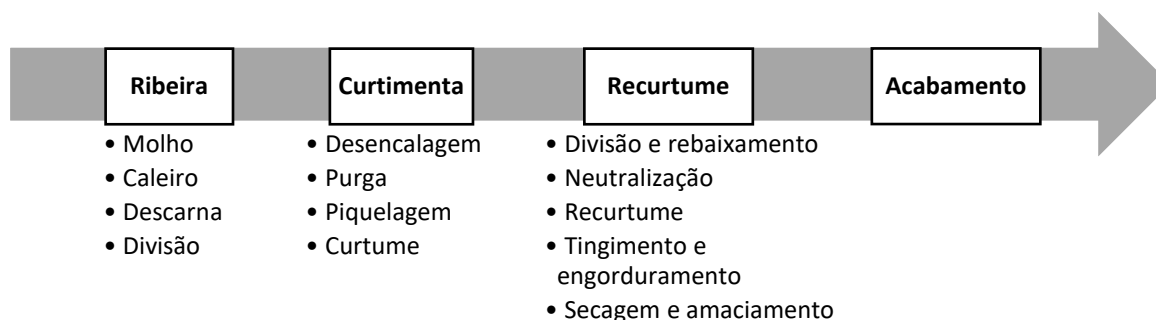
Em Portugal a indústria do couro e dos produtos de couro gerou 2.390 milhões de euros em vendas em 2016, sendo o 15º sector mais importante no que diz respeito às receitas com venda de produtos. O setor calçadista português teve nos últimos seis anos um desempenho marcante em vários indicadores económicos e competitivos. Sapatos de couro são a principal categoria de produtos de calçados fabricados em Portugal sendo que o país é o 10º maior exportador Mundial de Calçados de Couro, de acordo com dados de 2015 (Tabela 3.1) <sup>[27]</sup>.

**Tabela 3.1.** Os 10 principais exportadores de calçados de couro (2015) <sup>[28]</sup>

Posição	País	Receita (milhões de €)	Share global (%)	Milhares de pares	Share global (%)	Preço médio (€/par)
1	China	9.833	20,5	725	33,1	13,55
2	Itália	6.928	14,4	125	5,7	55,37
3	Vietnam	5.371	11,2	293	13,4	18,34
4	Hong Kong	2.210	4,6	90	4,1	24,62
5	Alemanha	2.154	4,5	69	3,1	31,28
6	Indonésia	2.011	4,2	95	4,3	21,14
7	Espanha	1.920	4,0	57	2,6	33,72
8	Bélgica	1.772	3,7	71	3,2	25,08
9	India	1.731	3,6	115	5,3	15,05
10	Portugal	1.657	3,4	59	2,7	27,91

Tanto em Portugal como no resto do mundo, o método de produção de couro apresenta poucas diferenças. Na atualidade o processo de produção encontra-se num estado de grande maturidade e todos os países produtores seguem frequentemente o modelo padrão para a sua confeção. Genericamente o processo de transformação das peles em couros é normalmente dividido em quatro etapas principais, conhecidas por ribeira, curtimenta, recurtume e

acabamento, estágios esses representados de um modo mais detalhado no fluxograma da Figura 3.5 <sup>[3]</sup>.



**Figura 3.5.** Esquema resumo das etapas de tratamento do couro <sup>[3]</sup>

### • Ribeira

Em geral, a ribeira compreende as etapas desde o pré-remolho até a lavagem. Esta etapa tem como objetivos principais limpar e eliminar impurezas presentes na pele, bem como preparar a estrutura das fibras de colagénio para as fases que se seguem.

No início do processo de produção as peles são selecionadas tendo em conta as características pretendidas no produto final. A escolha do animal que fornece a pele, o sexo, a idade, o tamanho, o peso entre muitos outros fatores têm que ser analisados, bem como a presença de defeitos que diminuem a qualidade do produto (**classificação e pesagem**) <sup>[3]</sup>.

No **remolho** são adicionados produtos humectantes, bactericidas e fungicidas de modo a remover microrganismos presentes na pele.

Segue-se a etapa de **depilação e caleiro**, no qual são eliminados resquícios de pelo ou lã superficiais, assim como a abertura da estrutura fibrosa e o avolumar da pele. São usados depilantes, tensioativos, desengordurantes e hidróxidos, normalmente o de cálcio.

Na etapa de **descarna**, a gordura em excesso e a carne ainda presente na pele, são removidas através de processos mecanizados.

Segue-se a etapa de **divisão** ou serragem, uma operação mecânica, na qual ocorre uma primeira regularização da espessura da pele. O subproduto desta operação é denominado por raspa ou *crute*, que pode ser usado para couros de aplicação secundária <sup>[3],[29]</sup>.

### • Curtimenta

A Curtimenta, etapa que sucede a ribeira, é uma etapa fundamental no processo de tratamento da pele e na conversão da mesma em couro. O objetivo principal deste processo é

tornar o material imputrescível, ou seja, interromper o processo de decomposição, e aumentar a sua estabilidade.

Inicialmente ocorre um processo de **desencalagem**, no qual a pele é tratada num banho com neutralizantes ácidos e sais amoniacais de forma a eliminar o excesso de cal. Segue-se a etapa de **purga**, na qual se recorre a enzimas proteolíticas que promovem a peptização das fibras da pele, com o objetivo de relaxar a sua estrutura e eliminar resquícios de gordura, epiderme, pelos, entre outros. No término do processo a flor apresenta-se mais firme e sedosa [30].

Segue-se a **piquelagem**, uma etapa de preparação do curtimento, que tem como objetivo preparar as fibras de forma a facilitar a atuação do agente de curtume. A pele é banhada com ácidos e cloreto de sódio com o objetivo de acidificar e desidratar a pele tornando a penetração dos agentes de curtume mais facilitada.

A etapa mais importante é a **curtimenta**, etapa na qual são aplicados os agentes de curtume que reagem com o colagénio, dotando a pele de uma maior resistência à ação de microrganismos e aumentando a estabilidade da estrutura fibrilar, ou seja, ocorre a conversão da pele em couro. De acordo com o agente de curtume, a curtimenta pode ser classificada como vegetal, mineral ou sintética [29], [30].

O processo ao cromo, um tipo de curtimenta mineral, é o principal método adotado. É um meio rápido e barato de produzir couro de qualidade, que usa como agente principal o sulfato básico de crómio, que em solução forma um ião complexo que interage com o colagénio através dos seus grupos carboxílicos. Após várias horas de tratamento em fulões, o produto final é denominado *wet-blue*, que apresenta uma cor azulada devido à ação do sal de crómio. Outro produto muito comum, obtido no fim da curtimenta é o *wet-white*, que é obtido igualmente através de um curtimento mineral ou orgânico, mas com alumínio, zircónio, glutaraldeído, taninos sintéticos, entre outros (Figura 3.6) [31].



**Figura 3.6.** *Wet-white* e *wet-blue* ainda húmidos [32]



- **Recurtume**

Esta é uma fase em que ocorre uma regularização mecânica da espessura, neutralização, tingimento, engorduramento, secagem e amaciamento.

São realizadas várias operações em meio aquoso de forma a dotar o couro das características pretendidas como por exemplo a cor, a textura, o brilho entre outros [33].

Após um possível processo de retificação mecânico (**Divisão e rebaixamento**), o *wet-blue* (mais comum) é posteriormente **neutralizado**. Esta etapa tem como objetivo ajustar o pH para valores entre 4,5 e 6,0, necessário para as etapas posteriores, sendo os produtos químicos mais usados o formiato de sódio e o bicarbonato de sódio. A duração comum da operação de neutralização fixa-se entre 30 e 120 minutos.

A etapa que se segue é o **recurtume**, etapa importante para conferir ao couro a textura desejada. Usam-se vários produtos químicos como sais minerais, resinas acrílicas, extratos vegetais, taninos sintéticos, entre outros. A duração desta operação varia entre 1 e 4 horas.

Na etapa de **tingimento**, que dura entre 30 e 90 minutos, usam-se corantes de forma a conferir cor à pele superficialmente e interiormente [34].

Segue-se a etapa de **engorduramento**, a etapa à qual será dado mais destaque no decorrer do trabalho. A principal finalidade do engorduramento é a de conferir maciez ao couro. Essa característica é obtida através da aplicação de uma camada de óleo que envolve as fibras, o que garante maior flexibilidade, maleabilidade, estabilidade e enchimento ao couro ao mesmo tempo que promove o aumento da resistência mecânica ao rasgo e à rotura. Esta etapa que pode durar entre 30 e 90 minutos, utiliza gorduras que podem ter origem animal, vegetal e sintética [33]–[35].

Após a etapa de recurtume terminam os processos físico-químicos em meio aquoso, processo esse executado em tambores rotativos denominados como fulões (Figura 3.7).

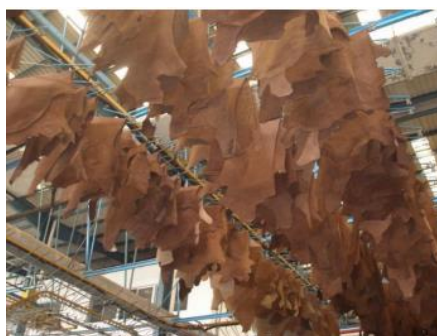


**Figura 3.7.** Fulões [34]

- **Etapas mecânicas e acabamento**

É uma etapa essencialmente mecânica, na qual características como elasticidade, toque, macieza e aspeto são ajustados. Inicia-se com uma etapa de **secagem** que pode ser ao ar ambiente (Figura 3.8), em máquinas de vácuo ou em estufas [3], [33].

Após a secagem, a pele é **amaciada**, através de movimentos de martelos que simultaneamente batem a pele e a esticam. No termo desta fase, a pele é nomeada por *crust*. No término do processo a pele é lixada e prensada de forma a conferir as propriedades mecânicas necessárias à sua utilização, podendo ser realizados acabamentos adicionais [34].



**Figura 3.8.** Secagem da pele nas condições ambiente [34]

### **3.3. O engorduramento e a importância das gorduras sulfatadas e sulfitadas**

A etapa de engorduramento tem como principal função lubrificar as fibras do couro, conferindo-lhe suavidade e melhores propriedades mecânicas tais como o aumento da resistência ao rasgo e à distensão da flor [36].

De facto, esta etapa é indispensável para a obtenção de um couro de qualidade. Mais importante que a obtenção de um couro suave é a obtenção de um couro que não fique rígido após a secagem, e isso só é possível através da adição de vários agentes engordurastes que têm como principal função manter as fibras separadas e promover o deslizamento suave entre estas [20].

Os agentes engordurastes podem ter várias origens e podem ser combinados de múltiplas maneiras de acordo com as características pretendidas no produto final. Esses agentes engordurastes podem ser de origem sintética, como por exemplo as olefinas alfa, óleos minerais, parafinas entre outros ou provir de gorduras e óleos de origem natural [37].

Na indústria do couro, óleos e gorduras naturais, na maioria dos casos de origem animal, porém com um aumento significativo de origem vegetal, são usados nesta etapa de tratamento.

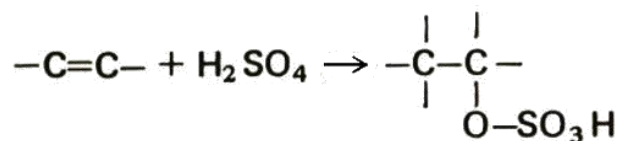
Pode-se usar como exemplo a aplicação de sebo de boi, porco, óleo de arroz, girassol entre muitos outros [23], [37], [38].

Com a finalidade de tornar as gorduras mais aptas no processo de engorduramento, algumas das suas características são modificadas através de tratamentos prévios. No decorrer do capítulo 3.3 será dado especial destaque ao processo de sulfatação e sulfitação de gorduras, bem como a sua influência no processo de engorduramento.

### 3.3.1. Gorduras sulfatadas

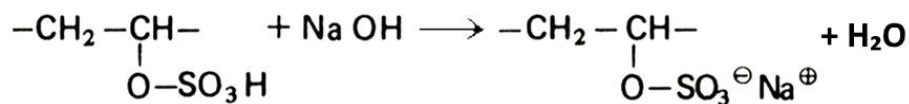
Gorduras e óleo são tradicionalmente sulfatados com ácido sulfúrico concentrado. Estes são produzidos pela sulfatação das ligações duplas presente nos ácidos gordos insaturados dos triglicerídeos. Esta reação apresenta alguma complexidade, pelo que o mecanismo da reação irá depender do tipo de óleo e das condições de operação [39].

Na Equação 3.1 encontra-se a reação mais comum na qual ocorre a reação do ácido sulfúrico com a ligação dupla dos ácidos gordos insaturados presentes na gordura ou óleo dando origem aos chamados sulfatos ácidos através da formação de uma ligação carbono-oxigênio [35],[40].



**Equação 3.1.** Reação de sulfatação [41]

Ao contrário dos produtos sulfitados, as gorduras sulfatadas para se manterem estáveis necessitam de ser neutralizadas. Com a neutralização (Equação 3.2), ocorre a conversão do sulfato ácido num sal alcalino [40] [38].



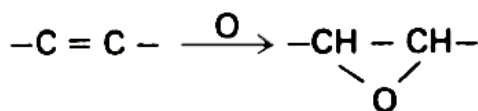
**Equação 3.2.** Conversão do sulfato ácido em sal básico [41]

### 3.3.2. Gorduras sulfitadas

As gorduras e óleos sulfitados são gorduras sulfonadas obtidas a partir de uma epoxidação seguida de uma reação de sulfitação com bissulfito de sódio.

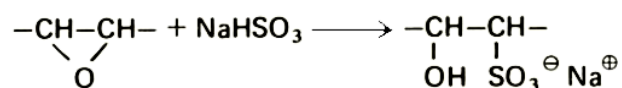
A produção da gordura ou óleo sulfitado ocorre inicialmente através de uma reação de epoxidação (Equação 3.3). O processo pode ser realizado através da passagem forçada de ar na

solução ou da adição de peróxido de hidrogénio, que reage com a ligação dupla (necessária a presença de ácidos gordos insaturados) promovendo a formação de um anel epóxi <sup>[20]</sup>.



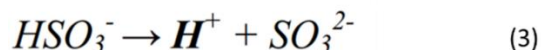
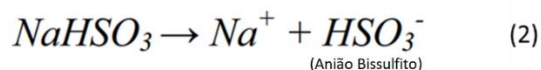
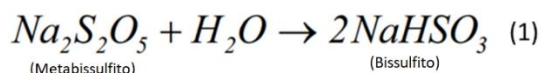
**Equação 3.3.** Reação de epóxidação <sup>[41]</sup>

Segue-se a reação de sulfitação na qual a gordura epoxidada reage com o anião bissulfito, através de uma ligação carbono-enxofre (Equação 3.4).



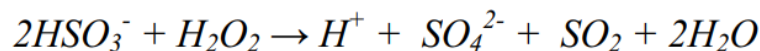
**Equação 3.4.** Sulfitação do anel epóxi de um óleo epoxidado <sup>[41]</sup>

A fonte de bissulfito usada foi o metabissulfito que, quando dissolvido em água, sofre hidrólise e produz duas moléculas de bissulfito (Equação 3.5-1), o que leva à formação do anião bissulfito (hidrogenossulfito), fundamental na reação de sulfitação (Equação 3,5-2) <sup>[42]</sup>.



**Equação 3.5.** Reação de hidrólise do metabissulfito <sup>[42]</sup>

Contudo caso seja usado como agente epoxidante o peróxido de hidrogénio é necessário ter em atenção que parte do anião bissulfito é consumido como se verifica na reação da Equação 3.6 <sup>[42]</sup>.



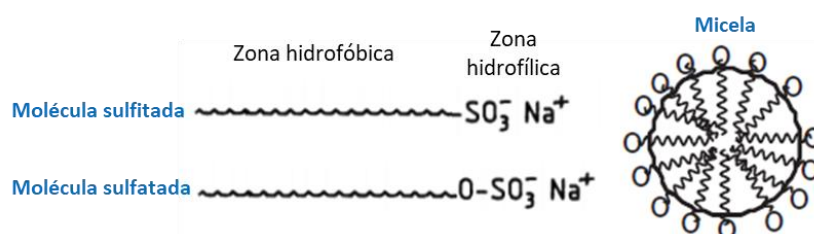
**Equação 3.6.** Reação de oxidação-redução do anião bissulfito com o peróxido de hidrogénio <sup>[42]</sup>

A Equação 3.6 será importante para a explicação de alguns resultados, que serão discutidos com maior pormenor no capítulo 5.3.2.

### 3.3.3. Fatores que influenciam o engorduramento

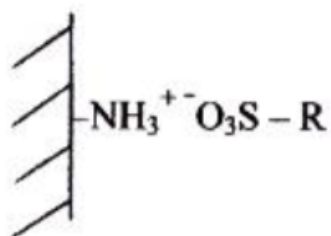
Para que as gorduras possam ser aplicadas no engorduramento do couro estas têm que se apresentar na forma de emulsões, ou seja têm que apresentar propriedades emulsionantes

/surfactantes. De acordo com a carga elétrica apresentada, podem ser classificadas como catiónicas, aniónicas e não iónicas. As gorduras sulfatadas e sulfitadas apresentam natureza aniónica. Estas são constituídas por uma cadeia hidrocarbonada que se encontra associada a um grupo hidrófilo, do tipo sulfatado ( $-\text{OSO}_3^-$ ) ou sulfitado ( $-\text{SO}_3^-$ ). Moléculas deste tipo, quando em solução aquosa, organizam-se geralmente na forma de micelas (Figura 3.9) [20], [35].



**Figura 3.9.** Modelo de uma estrutura aniónica emulsionada em água [20].

Durante a etapa de engorduramento ocorrem dois fenómenos principais: a penetração do agente engordurante (fenómeno físico) e a sua fixação (reação química). Na etapa de penetração a gordura emulsionada penetra na estrutura interfibrilar do couro e, dependendo da estabilidade da emulsão, esta irá romper-se numa zona mais superficial ou mais interior do couro (emulsão mais estável). Na etapa seguinte, fixação, o grupo hidrófilo do óleo aniónico liga-se aos grupos positivos do colagénio, como é exemplo o grupo amina (Figura 3.10) [35], [37].

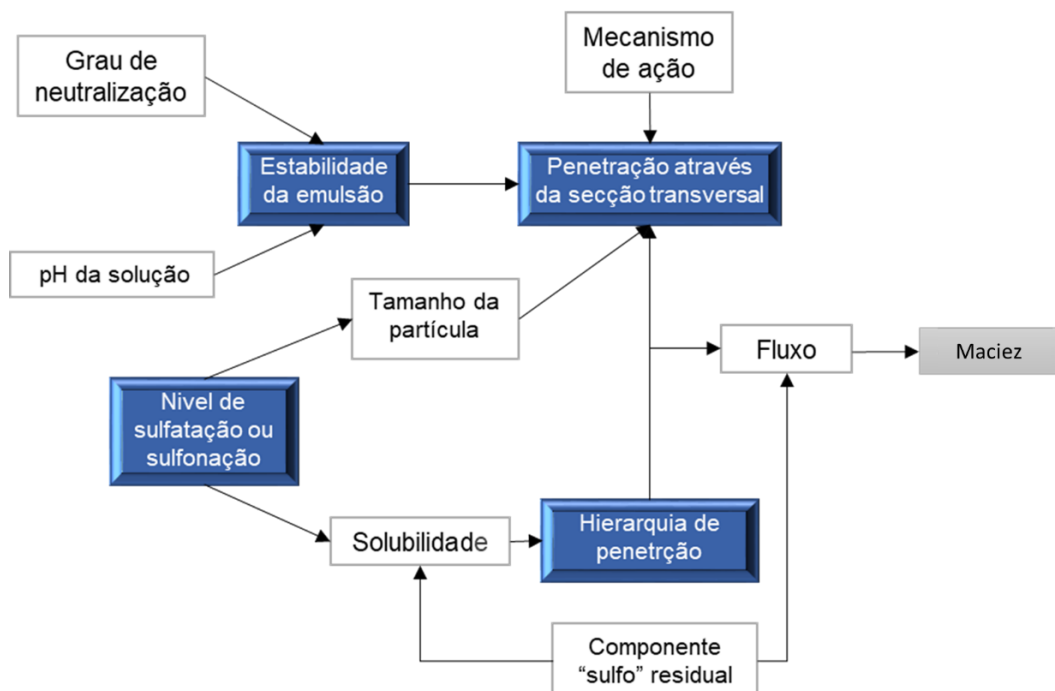


**Figura 3.10.** Ligação entre o óleo aniónico e o grupo amina (positivo) do colagénio na etapa de fixação [35].

Os óleos sulfatados, quando comparados com os sulfitados, são menos estáveis e, portanto, com menor poder de penetração. O seu grupo hidrófilo ( $-\text{OSO}_3^-$ ) reage mais facilmente com os grupos positivos do colagénio presente no couro o que torna as emulsões mais facilmente quebráveis. Por outro lado, o óleo sulfitado é menos reativo ao substrato, de modo que as emulsões são mais estáveis no ambiente do couro e, portanto, as partículas de emulsão penetram mais profundamente na hierarquia da estrutura [35].

Devido a estas características distintas, na etapa do engorduramento é recomendado o uso de gorduras tanto sulfatadas como sulfitadas, de forma a obter uma boa lubrificação tanto

superficial como interna do couro. O fluxograma da Figura 3.11 elucida algumas variáveis que influenciam na qualidade do couro.



**Figura 3.11** Modelo esquemático das variáveis inerentes ao processo de engorduramento <sup>[20]</sup>.

O ponto inicial é a carga do couro, que irá influenciar o tipo de agente engordurante usado, que irá ditar a estabilidade da emulsão. Uma boa emulsão, auxiliada pelo movimento mecânico do fulão, bem como a temperatura da solução, irá favorecer uma melhor penetração no couro. A boa penetração também está relacionada com o nível de sulfatação e sulfitação (sulfonação), que irá ditar uma lubrificação mais superficial ou mais profunda <sup>[20]</sup>.

Quanto ao nível de sulfatação da gordura, de acordo com o teor de  $\text{SO}_3$  combinado (Tabela 3.2) podem ser classificadas como pouco sulfatadas, moderadamente sulfatadas e muito sulfatadas.

**Tabela 3.2.** Classificação dos óleos consoante o teor de  $\text{SO}_3$  combinado <sup>[38]</sup>

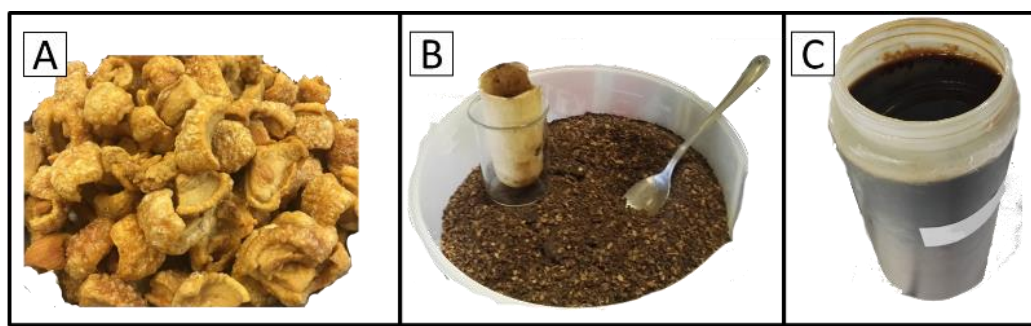
Classificação da gordura	(%) $\text{SO}_3$ combinado
Gordura pouco sulfatada	< 2
Gordura moderadamente sulfatada	2 a 5
Gordura fortemente sulfatada	6 a 8

## 4. Materiais e métodos

No presente capítulo serão abordados os processos e métodos empregados no decurso do trabalho experimental, bem como o seu fundamento teórico.

### 4.1. Matéria-prima usada como fonte de gordura

Como já foi referido o objetivo principal deste trabalho centra-se na valorização de resíduos e a sua aplicação na etapa de engorduramento de peles animais. Foram analisadas e valorizadas três fontes de gordura: torresmo, bagaço de azeitona e acidic oil (óleo ácido), cujo aspeto inicial encontra-se representado na Figura 4.1.



**Figura 4.1.** A- Torresmo; B- Bagaço de azeitona; C- Acidic oil

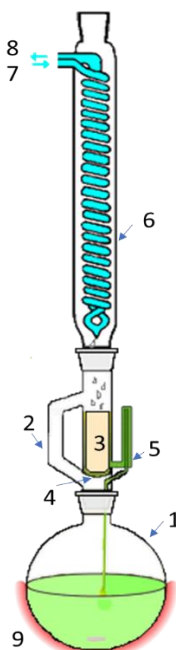
Os torresmos e o bagaço de azeitona necessitaram primeiramente de um pré-tratamento, que incluiu uma etapa de trituração e posterior extração sólido-líquido (descrita no subcapítulo 4.1.1), ao contrário do acidic oil que não necessitou dessas etapas.

#### 4.1.1. Extração por solventes (Soxhlet)

A extração de óleo com solventes é um processo de transferência sólido-líquido de constituintes solúveis (o óleo) presentes num material inerte (amostra de onde se pretende retirar o óleo) para um solvente com o qual a matriz entra em contacto. Estão envolvidos apenas processos físicos, porque não há qualquer reação química inerente ao processo <sup>[43]</sup>.

Os métodos de extração aplicados dependem do tipo de matéria-prima usada. Em muitos casos utilizam-se extratores de prensa ou parafuso, como no caso das sementes, mas a nível laboratorial o método mais recorrente é o método de soxhlet (Figura 4.2).





**Figura 4.2.** Representação esquemática de uma extração com Soxhlet e constituintes principais: 1- Balão de destilação; 2- Braço de destilação; 3- Cartucho; 5- Sifão; 6- Condensador Dimroth; 7- Entrada de água fria; 8- Saída de água; 9- Manta de aquecimento <sup>[44]</sup>

O procedimento seguido encontra-se no Anexo A.3., pelo que nesta secção será feita uma breve explicação do funcionamento do equipamento. Neste método, a amostra é moída em pequenas partículas e adicionada a um cartucho poroso (3) que é inserido numa camara de extração (soxhlet) acima do balão (1) (que contém o solvente) e abaixo do condensador de refluxo (6). O balão é aquecido, o solvente evapora (n-hexano), sobe através do braço de destilação (2) e condensa quando entra em contacto com o condensador de refluxo (6). O solvente acumula-se na cavidade central do soxhlet, promovendo a extração dos compostos orgânicos presentes na amostra contida dentro do cartucho. Ao atingir o topo, devido ao efeito sifão (5), a solução é encaminhada para o balão de fundo redondo. O soxhlet fica vazio e inicia-se um novo ciclo de extração <sup>[45]</sup>.

## 4.2. Caraterização da matéria-prima

As matérias-primas foram inicialmente avaliadas quanto ao teor de gordura, teor de matéria orgânica (voláteis), mineral (fixos) e o teor de humidade. A gordura extraída dos torresmos e do bagaço de azeitona, bem como a gordura do acidic oil, foram caraterizadas segundo o seu índice de acidez (NP 903:1987), índice de iodo (ISO 3961:1996), índice de saponificação (NP 940:1985) e índice de insaponificação (NP EN ISO 18609:2004). Os procedimentos das análises referidas encontram-se no Anexo A.1.



Além dos testes referidos analisou-se o teor de ésteres metílicos (EN 14103:2008) presentes na gordura dos torresmos e do acidic oil e neste última o teor de insolúveis em acetona, o teor de enxofre e o perfil qualitativo de outros elementos químicos. O procedimento para a conversão dos ácidos gordos em ésteres metílicos encontra-se no subcapítulo 4.2.1.

#### **4.2.1. Produção de ésteres para a determinação do perfil dos ácidos gordos nas gorduras/óleos**

Com o objetivo de avaliar o perfil de ácidos gordos presentes nas gorduras a utilizar foi necessário a produção de ésteres. Este processo pode dividir-se em duas etapas principais, a esterificação e a transesterificação e por etapas secundárias como a decantação, o ajuste do pH e a secagem.

O procedimento adotado iniciou-se com a análise do índice de acidez. Caso esse valor fosse superior a 3 (mg KOH/g amostra), teria que ser ajustado através de etapas preliminares de esterificação. Após o ajuste prossegue-se para a transesterificação.

O processo iniciou-se com a pesagem de aproximada 100 gramas de gordura num frasco com tampa roscada (frasco de reação). O recipiente foi inserido num banho-maria com agitação (85 rpm) e aquecido até à temperatura de 65 °C. Atingido esse valor adicionou-se 0,6 mL de  $H_2SO_4$  98% e 30 mL de metanol (razão molar metanol óleo 1:6) ao frasco de reação, que foi agitado vigorosamente durante aproximadamente 1 minuto e deixou-se reagir nas condições referidas durante 1 hora (Figura 4.3).

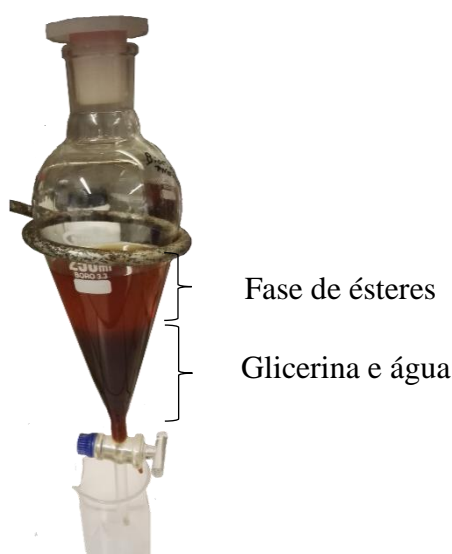


**Figura 4.3.** Banho-maria com agitação usado para realizar as etapas de esterificação e transesterificação

Após esse período a mistura foi colocada numa ampola de decantação na qual se adicionaram 100 mL de água quente destilada. Deixou-se repousar durante aproximadamente 15 minutos e separou-se a fase aquosa (inferior) da fase orgânica (superior). Mediu-se novamente o índice de acidez da gordura e, caso esse valor ainda não estivesse dentro dos

parâmetros pretendidos realizava-se uma nova esterificação, caso contrário prosseguia-se para a transesterificação.

Na etapa de transesterificação o recipiente com gordura foi colocado no banho-maria nas mesmas condições, só que neste caso dissolveu-se 1,1 g de hidróxido de sódio (catalisador) em 30 mL de metanol que foram adicionados ao frasco de reação. Deixou-se reagir durante 1 hora e no término desse tempo a mistura foi colocada numa ampola de decantação, onde ficou a repousar durante 15 minutos. Caso a fase de glicerina seja visível faz-se a separação da fase de ésteres. Adicionaram-se 100 mL de água quente destilada e rejeitou-se a fase mais densa (glicerina e água) (Figura 4.4).



**Figura 4.4.** Separação da glicerina (fase inferior) da fase de ésteres (fase superior)

Na ampola de decantação, lavou-se a fase leve (ésteres) com cerca de 30 mL de água quente acidificada com solução de ácido sulfúrico. Aguardou-se a separação de fases e retirou-se a fase aquosa. O procedimento de lavagem foi repetido com água quente não acidificada até se obter água de lavagem límpida com pH neutro.

A fase de ésteres foi vertida para um gobelé ao qual se adicionou 1 g de óxido de magnésio (adsorvente), para promover a rápida remoção de humidade. Misturou-se com a ajuda de um agitador magnético, a fase dos ésteres com o óxido de magnésio durante cerca 10 minutos. No fim desse tempo filtrou-se a solução a vácuo e armazenou-se a fase de ésteres.

Esta foi posteriormente analisada por cromatografia gasosa para determinar o perfil de ésteres correspondentes aos respetivos ácidos gordos.

- Cromatografia Gasosa (GC)

O cromatógrafo gasoso (Figura 4.5) usado na determinação do teor de ésteres apresenta-se com uma coluna capilar, TRB-WAX da Teknokroma, com 30 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro. A fase estacionária é PEG com 0,25  $\mu\text{m}$  de espessura. O gás de arraste é o hélio e o detetor é FID. O procedimento realizado encontra-se com maior detalhe no Anexo A.10.



**Figura 4.5.** Cromatógrafo gasoso com detectores FID com injeção automática (DANI GC-1000)

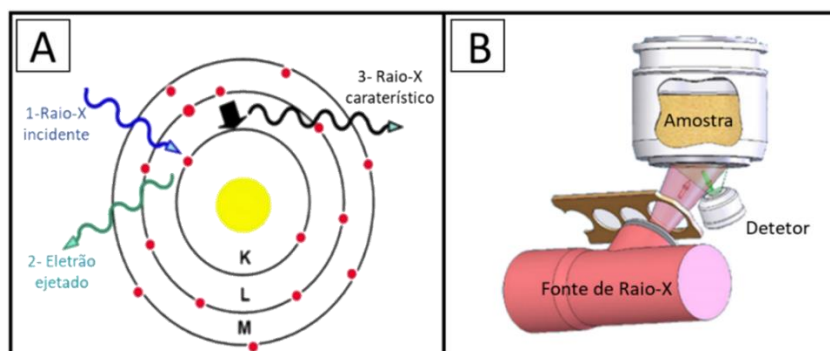
Na cromatografia a gás, de uma forma resumida, o analito gasoso é transportado através da coluna por uma fase móvel, conhecida como gás de arraste. A coluna deve estar suficientemente aquecida para proporcionar uma pressão de vapor que possibilite a ebulição dos analíticos num período razoável. O vapor é arrastado através da coluna e os analitos separados fluem pelo detetor, cuja resposta é observada num computador. O detetor é mantido a uma temperatura maior do que a da coluna, de modo que todos os analitos permaneçam na forma gasosa <sup>[46]</sup>.

#### **4.2.2. Ensaio de desgomagem e caracterização do produto**

Devido à proveniência desconhecida do acidic oil foram realizadas análises suplementares. Realizou-se uma desgomagem cujo procedimento encontra-se no Anexo A.8, e avaliou-se o efeito desse tratamento através da análise do teor de insolúveis em acetona (procedimento no Anexo A.9.) e através de uma análise realizada no espectrómetro XRF-DE.

- Fluorescência de Raio-X (XRF)

O Equipamento usado (X-SUPREME 8000) tem por base o método de análise de fluorescência de raios-X por energia dispersa (XRF-DE). Neste tipo de equipamentos, um tubo de raio X emite um feixe de radiação (raio X) que atinge a amostra. Essa energia induz a transição eletrônica entre as orbitais mais internas dos átomos (Figura 4.6-A). Dessa transição resulta a emissão de radiação que é medida por um detector (Figura 4.6-B) <sup>[47]</sup>.



**Figura 4.6.** A- Produção da radiação característica; B- Representação do funcionamento de um XRF DE <sup>[47]</sup>, <sup>[48]</sup>

Os elementos presentes na amostra emitem radiação raio X com energia discreta, característica do elemento que a emitiu. Assim, a energia da radiação de fluorescência identifica o elemento e, dependendo da intensidade da radiação, a concentração da espécie atômica na amostra. Este método é rápido, preciso e não destrutivo e em geral requer pouca preparação da amostra. Após esta breve explicação do funcionamento teórico do equipamento segue-se o procedimento adotado para a realização do ensaio

Inicialmente, preparou-se o porta amostra (um recipiente circular na forma de copo) no qual se adicionou um filme Poly-M XRF. Verteu-se a amostra a analisar no recipiente e o conjunto foi inserido na bandeja do espectrómetro XRF-DE (Figura 4.7) <sup>[48]</sup>.



**Figura 4.7.** Espectrómetro XRF-DE (OXFORD INST. X-SUPREME 8000) <sup>[47]</sup>

O equipamento em causa permitiu medir quantitativamente o teor de enxofre presente na amostra e qualitativamente a presença de outros elementos químicos. Para a medição do enxofre

foi necessário escolher uma faixa específica de calibração: enxofre ultrabaixo (3 -150 mg/kg), enxofre médio (0,015 - 0,5% m/m) e enxofre alto (0,5 - 5% m/ m) <sup>[48]</sup>.

### 4.3. Produção de gorduras sulfatadas e sulfitadas

As gorduras já caracterizadas foram sujeitas a reações de sulfatação e sulfitação, de forma a torná-las aptas para a sua utilização nas etapas de engorduramento do couro.

#### 4.3.1. Sulfatação

O Processo de sulfatação pode ser dividido em quatro etapas principais, a sulfatação, *salting-out*, neutralização e armazenagem, que se encontram representadas no esquema da Figura 4.8.



**Figura 4.8.** Representação das quatro etapas necessárias para o processo de sulfatação bem como a aparência final no término de cada estágio.

No procedimento usado para a produção das gorduras sulfatadas (SA), pesaram-se inicialmente cerca de 100 g de gordura para um gobelé de 1 L. O conjunto foi posteriormente colocado numa tina com água e gelo (de forma a controlar a temperatura) e a solução, por meio de um agitador mecânico, sofreu uma agitação constante de 200 rpm (Figura 4.9).



**Figura 4.9.** Instalação onde o processo de sulfatação foi realizado

Adicionou-se lentamente um volume estipulado de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 98% (10 e 20 mL), tendo o cuidado de não deixar a temperatura ultrapassar os 25 °C. Terminada a adição do ácido, a agitação perdurou por mais 60 minutos, à qual se seguiu um período de repouso de um dia.

Seguiu-se a etapa de *salting-out*, na qual se inseriu lentamente cerca de 200 mL de uma solução aquosa saturada de NaCl, a 30%. A mistura foi sujeita a uma agitação lenta e contínua (100 rpm) durante 60 minutos e verificou-se a formação de uma emulsão menos densa que a restante solução, que ficou a repousar até o dia seguinte.

Na fase que se seguiu, a neutralização, acertou-se o pH da mistura até próximo de 6 com recurso a uma solução de NaOH 5 mol/L, sempre com agitação (200 rpm). Terminada esta operação a mistura repousou durante uma noite, de forma a ocorrer uma boa separação das fases (óleo sulfatado e fase aquosa).

Na Tabela 4.1 encontra-se a massa de gordura usada em cada experimento, bem como o volume de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , a 98% adicionado e o volume de NaOH 5 mol/L aplicado até o pH aproximar-se de 6.

**Tabela 4.1.** Resumo das porções adicionadas no processo de sulfatação: massa de gordura, volume de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e NaOH 5 M

Amostra	Gordura	$\text{H}_2\text{SO}_4$ 98%		NaOH [5 mol/L]
	(g)	(%)	(mL)	(mL)
Torr SA-10	100,12	10	10	60
AO SA-10	100,08	10	10	90
Torr SA-20	99,98	20	10	130
AO SA-20	100,19	20	20	150
BA SA-20	100,03	20	20	145

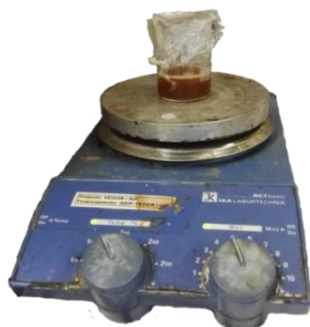
Foram realizadas ao todo cinco sulfatações, nas quais foram usadas três gorduras e dois graus de sulfatação diferentes (10 e 20 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /100 g gordura). O acidic oil e gordura dos torresmos foram sulfatados nos dois graus de sulfatação referidos, ao passo que o bagaço de azeitona foi apenas sulfatado a 20% (mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /100 g gordura).

### 4.3.2. Sulfitação

A sulfitação pode ser dividida em duas etapas, a epoxidação e a etapa de sulfitação.

Desse modo, inicialmente, adicionou-se 0,5 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (130 Volumes) a 10 gramas de gordura e deixou-se reagir durante 5 minutos com agitação a 400 rpm. Dissolveu-se 2,2 gramas de metabissulfito de sódio em água (40 % (m/m)) e verteu-se o conteúdo para o gobelé onde se

encontrava a gordura. Esta mistura reagiu durante 1 hora a uma temperatura entre 80 e 85 °C, a 400 rpm (Figura 4.10).



**Figura 4.10.** Instalação onde o processo de sulfitação foi realizado

O presente procedimento permitiu produzir três gorduras sulfitadas (SI) a partir das três variedades de gorduras disponíveis. As quantidades de cada reagente usado na preparação das gorduras sulfitadas, com a adição de peróxido de hidrogénio (CP), encontram-se na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2.** Resumo das porções adicionadas no processo de sulfitação (com peróxido): massa de gordura, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35%) e metabissulfito de sódio

Amostra	Gordura	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (35%)		Metabissulfito de sódio	
	(g)	(%)	(mL)	(%)	(g)
Torr SI-22-CP	9,9563	5	0,5	22	2,2024
AO SI-22-CP	10,0086		0,5		2,1973
BA SI-22-CP	10,0255		0,5		2,1866

Realizaram-se ensaios adicionais, mas neste caso optou-se por excluir a adição de peróxido de hidrogénio. As gorduras usadas no processo foram deixadas em locais arejados em recipientes abertos durante um dia de forma a estimular a epoxidação. O processo usado seguiu os mesmos moldes que o anterior exceto na adição do peróxido de hidrogénio e as quantidades adicionadas de cada reagente encontram-se na Tabela 4.3.

**Tabela 4.3.** Resumo das porções adicionadas no processo de sulfitação (sem peróxido): massa de gordura e metabissulfito de sódio (houve um ensaio com adição de peróxido de hidrogénio)

	Amostra	Gordura	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (35%)	Metabissulfito de sódio	
		(g)	(mL)	(%)	(g)
BA	SI-5	10,0875	---	5	0,5056
	SI-15	10,0089	---	15	1,5022
Torr	SI-5	9,9939	---	5	0,5001
	SI-15	9,9936	---	15	1,5060
	SI-15-CP (c/ peróxido)	10,0587	0,5	15	1,5011
AO	SI-5	10,0899	---	5	0,5065
	SI-15	10,0293	---	15	1,5040
	SI-22	9,9835	---	22	2,2045



Ao todo foram produzidas onze gorduras sulfatadas com adição de diferentes percentagens de metabissulfito (MB): 5, 15 e 22% (g MB/100 g gordura). Os ensaios foram realizados com e sem a presença de peróxido de hidrogénio. Foram realizados sete ensaios com a adição de peróxido e quatro sem a sua adição.

#### 4.4. Aplicação das gorduras na etapa do engorduramento

As gorduras sulfatadas e sulfitada, produzidas durante o decorrer deste trabalho, foram testadas em peles *wet-blue* de origem bovina fornecida pelas empresas de curtumes Aveneda® e Dias Ruivo® (DR). A pele proveniente da primeira empresa foi rebaixada (R.H) a 1,6 mm (Aveneda R.H 1,6 mm) e a da DR foi rebaixada a 1,3 mm (Dias Ruivo R.H 1,3 mm). Devido ao término da pele DR R.H 1,3 mm, que tinha origem portuguesa, usou-se uma segunda pele da mesma empresa com o mesmo nível de rebaixamento, mas de origem espanhola.

Após esta breve explicação sobre a proveniência das peles far-se-á a descrição dos procedimentos seguidos no recurtume das peles.



**Figura 4.11.** *Wet-Blue* recortado em pequenos quadrados devidamente pesados

No início do processo, recortou-se em formatos de tamanho idêntico a pele do dorso (Figura 3.2). Essas amostras de pele foram pesadas (Figura 4.11), marcadas e posteriormente inseridas nos fulões.

No caso da pele proveniente da empresa Aveneda® em cada fulão introduziu-se aproximadamente 100 g de pele ao passo que nas peles da Dias Ruivo, devido à sua espessura mais reduzida, pesou-se 50 g.



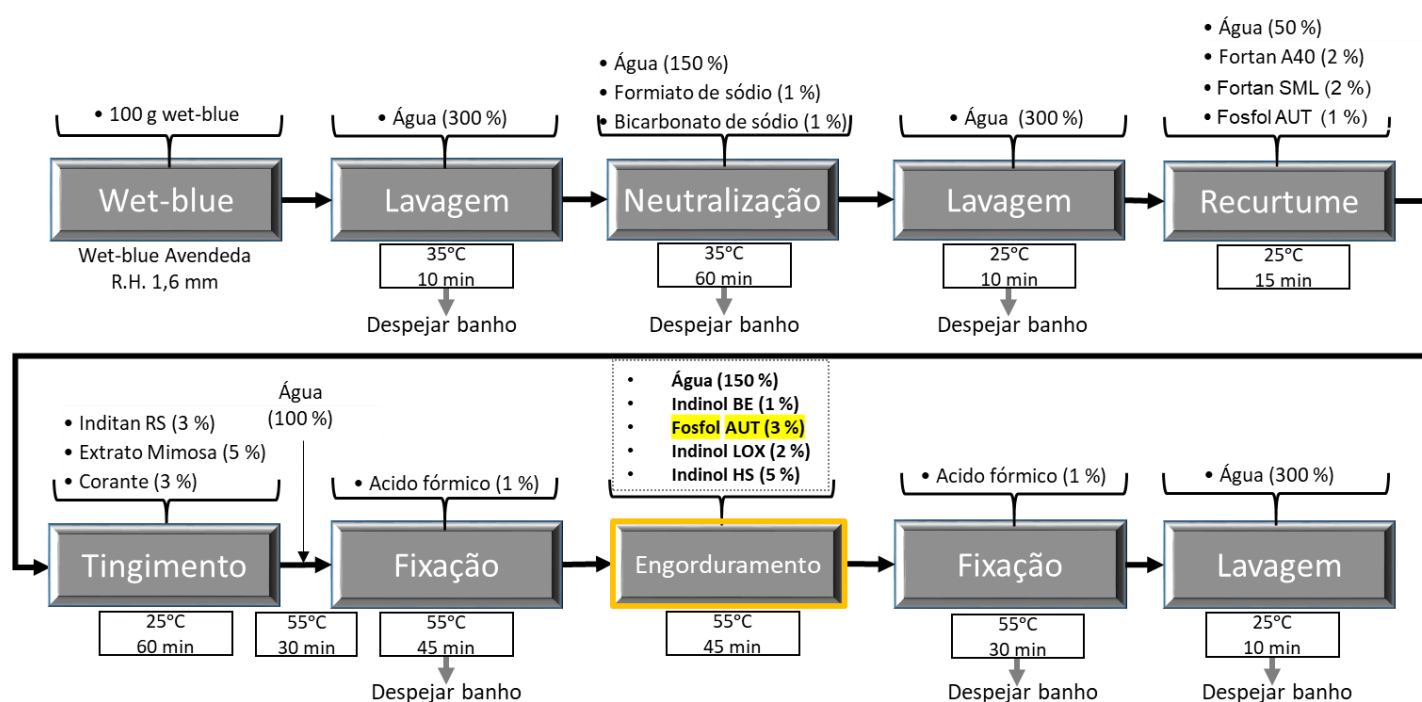


**Figura 4.12.** Fulões da marca Mathis usado durante o processo de recurtume

Inseriram-se as peles nos fulões presentes no laboratório do CIETI (Figura 4.12), que têm como objetivo simular à escala laboratorial as várias etapas de confecção do couro e testar diferentes condições de tratamento. Os efeitos mecânicos induzidos pela mistura permitiram a homogeneização e a penetração dos compostos químicos nas peles bem como as reações inerentes ao processo. O processo adotado para a realização do recurtume das peles, cujos fluxogramas se encontram representado na Figura 4.13 e 4.14, exibem de uma forma sequencial as várias etapas empregues no tratamento das três peles. De relembrar que a etapa de recurtume inclui vários estágios nomeadamente o de engorduramento, onde ocorreu a aplicação das gorduras produzidas.

• **Wet-blue Aveneda R.H a 1,6 mm**

No fluxograma da Figura 4.13 está representada a estratégia de tratamento adotada para o recurtume do *wet-blue* Aveneda R.H a 1,6 mm.



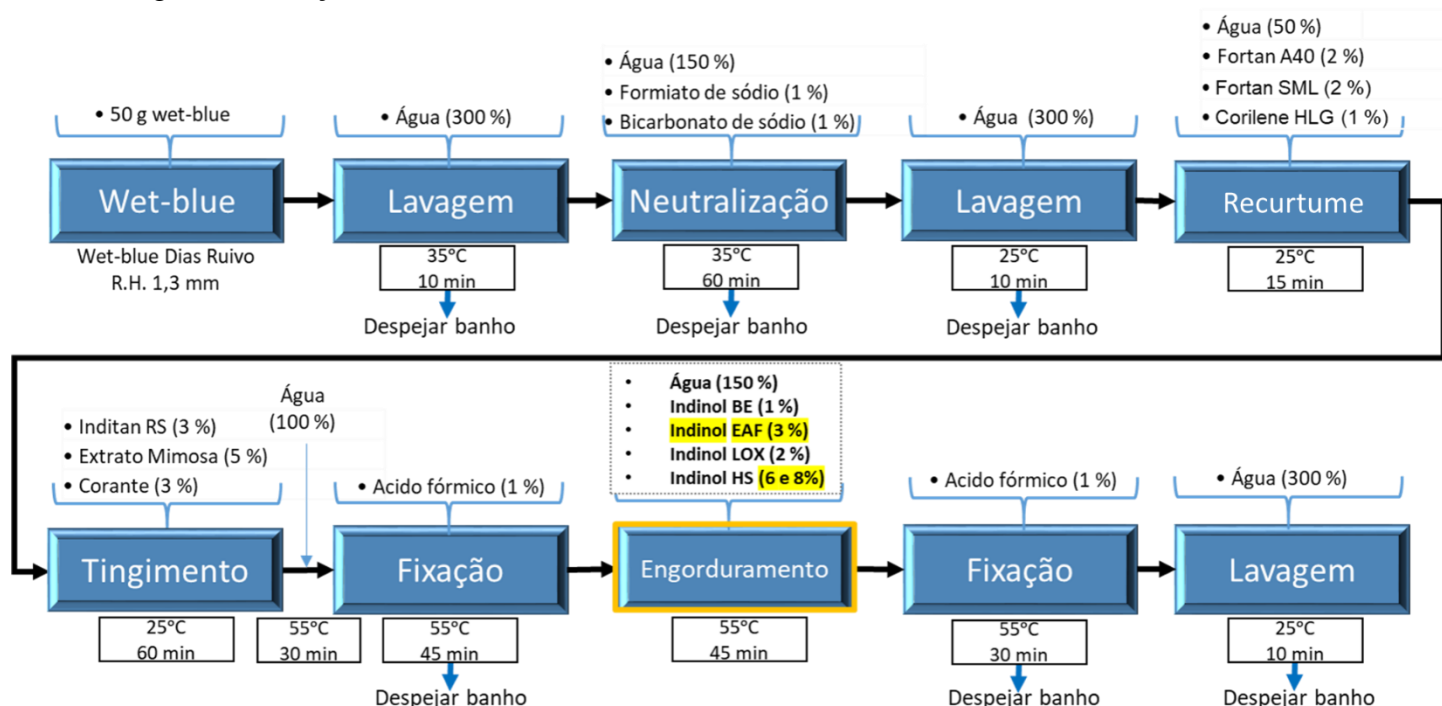
**Figura 4.13.** Fluxograma sequencial da etapa de recurtume do *wet-blue* Aveneda R.H 1,6 mm

Realizaram-se quatro testes: o ensaio com o padrão e com as gorduras sulfatadas BA SA-20, AO SA-20 e Torr SA-20.

O engorduramento do couro, no caso do ensaio padrão, foi realizado com quatro gorduras diferentes: uma gordura natural (Indinol BE); uma gordura sulfitada (Fosfol AUT); uma lecitina (Indinol LOX) e uma gordura sulfatada (Indinol HS). De forma a testar as cinco gorduras sulfatadas produzidas neste trabalho, substituiu-se o Indinol HS pela gordura em análise. O procedimento com maior detalhe encontra-se no Anexo D.1.1.

• **Wet-blue Dias Ruivo R.H 1,3 mm (origem portuguesa (PT) e espanhola (ES))**

O procedimento adotado nos ensaios realizados com o *wet-blue* Dias Ruivo R.H 1,3 mm presente na Figura 4.14, é similar ao apresentado no fluxograma da Figura 4.13, exceto por algumas alterações.



**Figura 4.14.** Fluxograma sequencial da etapa de recurtume do *wet-blue* Dias Ruivo R.H 1,3 mm PT e ES

Neste caso a quantidade de *wet-blue* adicionado a cada fulão é de 50 g, ou seja, metade do peso do anterior. No entanto, a proporção dos produtos químicos adicionados nas várias etapas manteve-se inalterada. Tal verifica-se exceto na fase de recurtume e do engorduramento, devido ao término da gordura Fosfol AUT. Esta foi substituída pelo Corilene HLG (recurtume) e no engorduramento pelo Indinol EAF. Além disso, como a pele da Dias Ruivo apresentava espessura inferior, de forma a obter resultados satisfatórios o teor de gordura sulfatada aumentou de 5 para 6% para a pele portuguesa e 8% para a pele espanhola.

Nos ensaios de sulfitação substituiu-se o Indinol EAF pelas gorduras sulfitadas produzidas no decorrer do trabalho. Os procedimentos estão descritos com maior detalhe no Anexo D.

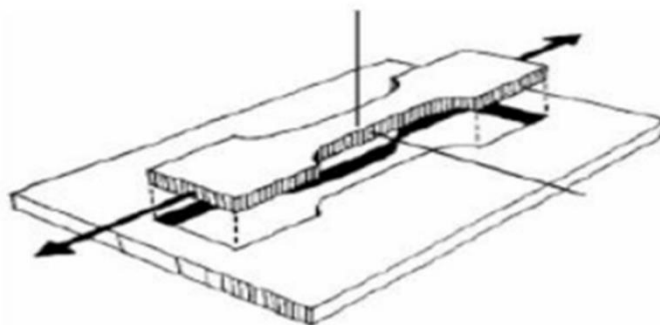
## 4.5. Testes mecânicos

As amostras de *wet-blue* tratadas com as gorduras produzidas no decorrer deste trabalho foram analisadas de acordo com as suas propriedades mecânicas, análises essas realizadas nos laboratórios do CTIC (Centro Tecnológico das Indústrias do Couro).

Como já foi referido, a etapa de engorduramento tem como objetivo principal a incorporação de substâncias lubrificantes no couro com o objetivo de o tornar mais macio. Após esta etapa ocorre normalmente um aumento da resistência ao rasgamento e resistência da flor à extensão <sup>[36]</sup>.

Com esse objetivo em mente os testes mecânicos realizados tiveram como finalidade avaliar o impacto da gordura usada na etapa de engorduramento e o seu efeito nas propriedades físico-mecânicas da pele.

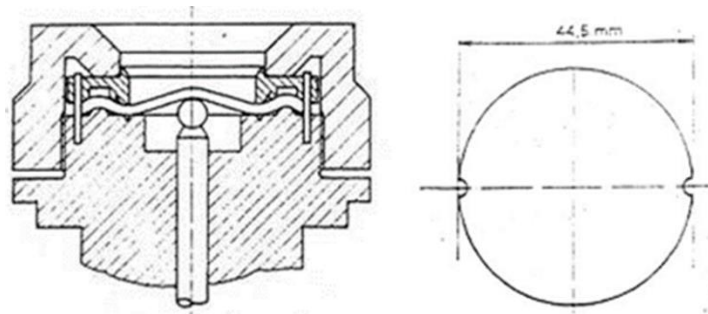
O objetivo principal do ensaio denominado resistência ao rasgo (ISO 3377-2:2019), segundo o método Baumann, consiste em analisar as tensões multidirecionais (no sentido x e y) suportadas pelas peças em análise. Para a sua realização as extremidades dos provetes (Figura 4.15), originários da peça em análise, são presos às pinças do dinamómetro. As pinças separam-se a uma velocidade constante e contínua até à fratura do provete, ou seja quando há a quebra das cadeias fibrosas do couro e o valor da tensão suportada é registado <sup>[49]</sup>.



**Figura 4.15.** Exemplo de provete usado para determinar a resistência ao rasgo <sup>[49]</sup>

O teste realizado para avaliar a resistência à flor na extensão (Norma ISO 3379:2015; IUP9) mede o alongamento e a carga na rotura da flor. Este teste é especialmente importante quando a pele é aplicada no setor do calçado, visto que uma elevada taxa de alongamento da camada de flor é necessária para que o couro consiga resistir aos esforços elásticos submetidos ao montar e mesmo calçar o sapato, por exemplo <sup>[49]</sup>.

As amostras são fixadas no lastómetro (Figura 4.16) e uma esfera de aço é pressionada contra o centro da peça redonda do couro, que avança até que a flor rompa, momento em que se regista o alongamento e a carga da flor na rutura [36], [50].



**Figura 4.16.** Lastómetro e respetivo provete [51]

As propriedades mecânicas referidas, entre outros fatores, são de enorme importância, pois diferentes aplicações requerem couros com características físico-mecânicas distintas.

Quando o couro é usado para a confeção de calçado, estes têm que seguir determinados parâmetros de qualidade. Calçado de proteção, militar, desporto, montanhismos, entre outros, têm requisitos próprios. Mas na generalidade, os valores de referência dos testes físico-mecânicos, em função do tipo de calçado, seguem os valores presentes na Tabela 4.4 [49], [52].

**Tabela 4.4.** Valores de referência dos testes físico-mecânicos [49], [52]

Tipo de calçado	Resistência da flor à extensão		Resistência ao rasgo
	Alongamento da flor na rotura (mm)	Carga de rotura da flor (N)	Carga média de rotura (N)
Calçado comum	7	200	35/50*
Calçado de segurança	7	200	120

\* Referência para sapatos com forro/ referência para sapatos sem forro

## 5. Resultados e discussão

No presente capítulo será feita a análise dos dados adquiridos ao longo do trabalho experimental.

### 5.1. Análise das gorduras residuais

O principal propósito deste estudo centrou-se na avaliação da aplicabilidade de três gorduras residuais provenientes do bagaço de azeitona (BA), torresmos (Torr) e do acidic oil (AO).

As gorduras foram convertidas em surfactantes naturais (gorduras sulfatadas e sulfitas), com o objetivo principal de conferir uma alternativa ao uso de gorduras sintéticas comumente usadas no processo de engorduramento de peles animais.

Será concedido maior destaque ao acidic oil e torresmos do que ao bagaço de azeitona devido ao facto do último não possibilitar um maior número de análise devido à escassa quantidade de amostra.

A Tabela 5.1. sintetiza as várias análises realizadas tanto no resíduo, como na gordura extraída do mesmo. No Anexo C estão presentes os dados que permitiram a construção da presente Tabela.

**Tabela 5.1.** Tabela resumo das características da amostra bruta e da gordura dos três resíduos

	Caraterização	Amostras		
		Bagaço de azeitona de lagar	Torresmos	Acidic Oil
<b>Amostra bruta</b>	Teor de humidade (%)	11,2	5,3	3,0
	Teor de matéria mineral (fixos) (%)	2,2	4,0	0,2
	Teor de gordura (base seca) (%)	10,3	48,1	----
<b>Gordura</b>	Índice de acidez [mg KOH/g amostra]	139,6	5,2	154,3
	% de acidez (expresso em ácido oleico)	70,3	2,6	77,7
	Índice de iodo [g iodo/100 g amostra]	79,0	68,7	87,8
	Índice de saponificação [mg KOH/g amostra]	153,3	165,5	175,9
	Índice de insaponificação (%)	4,6	0,4	0,9

Da análise da Tabela 5.1 conclui-se que, relativamente à análise das gorduras, o valor do índice de acidez (I.A) mais elevados obteve-se para o AO e o BA, 154,3 e 139,6 mg KOH/g amostra, ao passo que para os torresmos esse valor fixou-se em 5,2 mg KOH/g amostra. Este resultado permite aferir que a percentagem de ácidos gordos livres é mais elevada nas amostras de AO e BA (77,7 e 70,3% de AGL) e mais baixo nos torresmos (2,6% AGL). Teores elevados de I.A habitualmente indicam um elevado grau de decomposição do lípido, o que permite inferir que o BA e o AO apresentam um maior grau de deterioração do que no caso da gordura dos torresmos. Tal facto pode se dever a condições agressivas de processamento, exposição prolongada a elevada temperatura ou exposição solar, bem como a más condições de acondicionamento.

No caso da gordura do bagaço de azeitona esse valor elevado pode dever-se ao tempo prolongado e condições de armazenamento. Em relação ao acidic oil, como já foi referido, este é constituído maioritariamente por ácidos gordos livres (AGL) proveniente de diferentes fontes, pelo que este valor está dentro do esperado.

Da mesma forma, é o AO que apresenta um maior índice de saponificação (I.S) e iodo (I.I), 175,9 mg KOH/g amostra e 87,8 g iodo/100 g amostra correspondentemente. O I.I mais baixo foi obtido para a gordura do Torr, sendo este 68,7 g iodo/100 g amostra.

Quanto ao índice de Iodo retira-se que o AO apresenta um maior teor de ácidos gordos insaturados que as demais amostras e o BA apresenta o maior teor de insaponificáveis (4,57%). Os valores obtidos no caso dos torresmos e BA podem ser comparados com dados presentes na literatura (Tabela 5.2).

**Tabela 5.2.** Valores de referência para o I.I, I.S e Insap. do BA e Torresmos [38], [53]

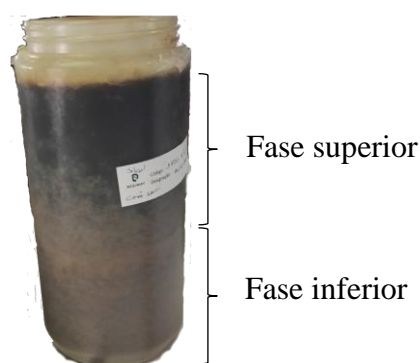
Análises	Bagaço de azeitona (azeite de oliva)	Torresmos (gordura de porco)
Índice de iodo [g iodo/100 g amostra]	80-88	67-71
Índice saponificação [mg KOH/g amostra]	185-196	190-200
Teor de insaponificáveis (%)	<1	<1

Verifica-se que os valores do índice de iodo obtidos, quando comparados com os da literatura estão dentro do espectável. No entanto no que diz respeito ao I.S, os valores apresentados na Tabela 5.1 encontram-se abaixo dos valores observados na Tabela 5.2, facto que provavelmente está relacionado com a fonte das gorduras, matéria residual. Os teores de insaponificáveis no caso do BA são muito superiores ao recomendado, facto explicado por se

tratar de um subproduto da produção do azeite e consequentemente com um maior teor de insaponificáveis, como fitoesteróis, carotenoides, clorofila entre outros.

No caso do AO, não foi possível realizar comparações com a literatura pois desconhece-se a sua proveniência exata. Devido a esse facto foram realizados ensaios adicionais de forma à sua melhor caraterização.

Um aspeto do AO que despertou curiosidade foi o facto do mesmo, quando em repouso apresentar duas fases distintas, uma superior líquida e outra inferior sólida, como é possível verificar na Figura 5.1.



**Figura 5.1.** Acidic oil dividido em duas fases (líquida-superior e sólida-inferior)

Para o efeito foram realizados ensaios de forma a analisar o índice de acidez e o índice de iodo presentes nessas duas fases do AO (Tabela 5.3).

**Tabela 5.3.** Análise da fase superior e inferior do acidic oil segundo o índice de acidez e o índice de iodo

Amostra	Índice de acidez	Índice de iodo
	(mg KOH/g amostra)	(g iodo/100 g amostra)
AO Fase superior (fs)	154,48	90,18
AO Fase inferior (fi)	153,17	77,19

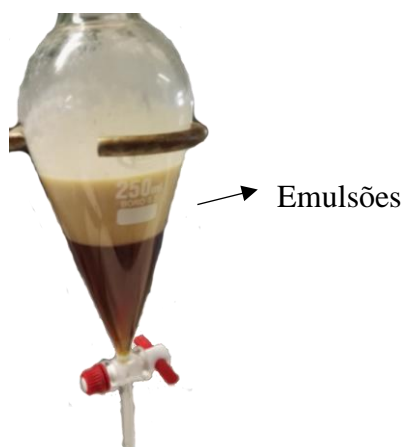
O valor do índice de iodo permite explicar o facto de existirem duas fases. A fase superior (fs) é líquida porque apresenta um índice de iodo mais elevado que a fase inferior (fi), mais sólida. Portanto a concentração de insaturados na fase líquida é superior à da fase sólida.

Comparativamente com os valores presentes na Tabela 5.1, o valor do I.A aproxima-se do apresentado, mas o índice de iodo é um valor intermédio.

Outro estudo realizado para caraterizar as gorduras foi a determinação do perfil de ácidos gordos. Para o efeito foi necessário produzir ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME) de acordo com o procedimento presente no subcapítulo 4.2.1.

Primeiramente para a produção de FAME um dos requisitos é que a gordura deve apresentar um índice de acidez inferior a 3 mg KOH/g amostra. Caso contrário realizam-se esterificações de forma a atingir o valor alvo, para só depois prosseguir para a transesterificação.

O AO foi uma gordura que apresentou algum desafio no que diz respeito à produção de ésteres metílicos. Como é possível verificar através da Tabela 5.1, o índice de acidez inicial é muito elevado, 154,3 mg KOH/g amostra, o que exigiu a realização de várias esterificações. Esse não foi o único obstáculo, além dos aspetos já referidos, houve dificuldade na etapa pós transesterificação, pois no momento da decantação nem sempre houve separação de fases, e quando tal ocorria a fase superior apresentava-se na forma de uma emulsão esbranquiçada, possivelmente devido à existência de sabões (Figura 5.2).



**Figura 5.2.** Decantação pós transesterificação do ácido oleico e formação de emulsão

Algumas abordagens foram experimentadas, como por exemplo, a realização de uma etapa inicial de desgomagem, cujo procedimento encontra-se no Anexo A.8, seguida pela análise do teor de insolúveis em acetona (procedimento no Anexo A.9), cujos resultados encontram-se na Tabela 5.4.

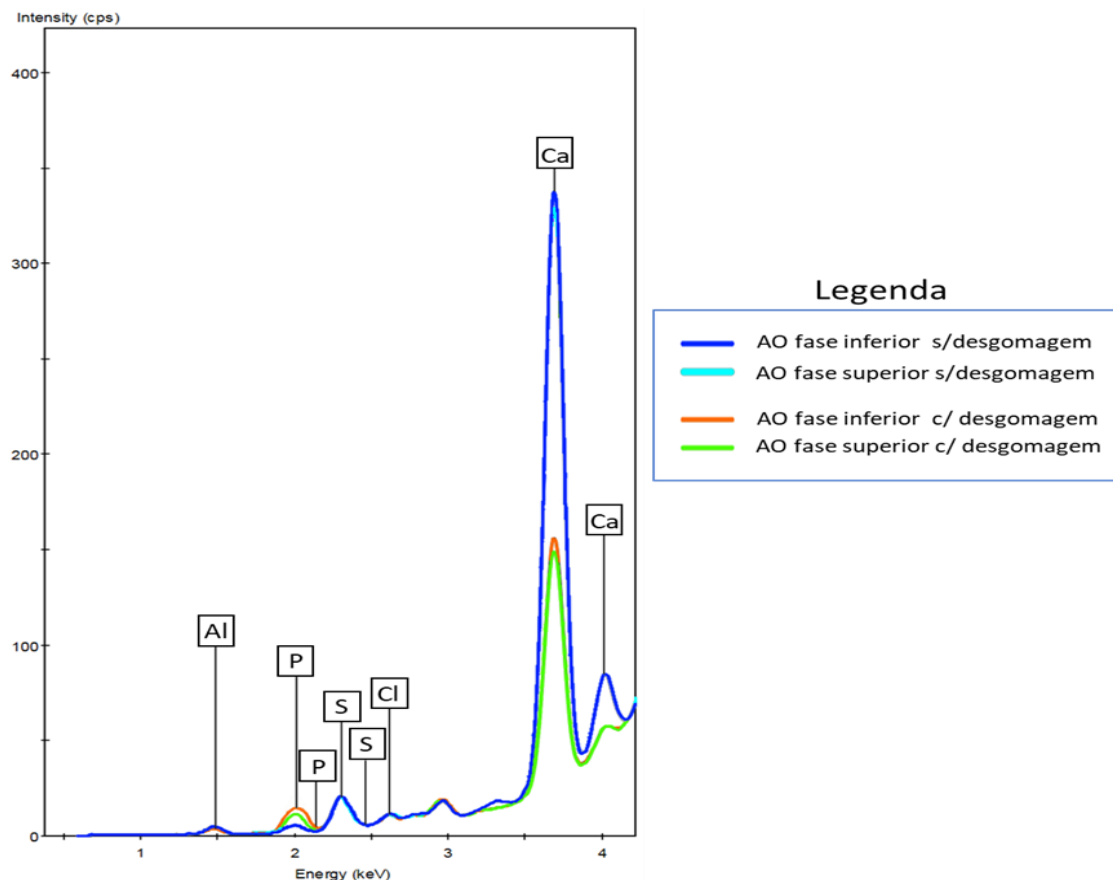
**Tabela 5.4.** Teor de insolúveis em acetona na fase superior e inferior do AO com e sem desgomagem

Amostra	AO fase superior	Ao fase inferior
	(%)	(%)
Sem desgomagem	2,0	1,9
Com desgomagem	0,2	0,4
% Remoção	91,9	80,7

Outro teste realizado, foi a análise do teor de enxofre com recurso a um equipamento de fluorescência de raio X (XRF-DE). Foram realizadas 4 análises, com as respetivas réplicas, do AO sem e com desgomagem, tanto na fase superior como na inferior. Constatou-se que o teor



de enxofre presente em todas as análises não se alterou, fixando-se em 0,033% em massa. O espectro obtido encontra-se representado na Figura 5.3.



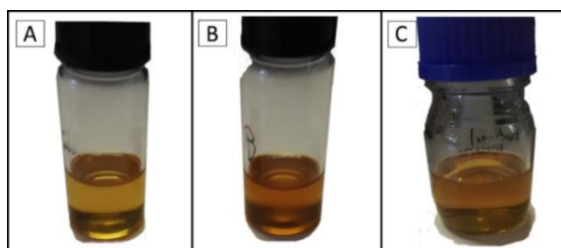
**Figura 5.3.** Espectro obtido da análise no XRF

Da análise do gráfico verificou-se que a variação mais significativa ocorreu no teor de cálcio porque após a desgomagem além da remoção de gomas insolúveis, alguns metais e contaminante são também removidos. O aumento do teor de fosforo deve-se ao uso de ácido fosfórico na etapa da desgomagem.

Após este estágio procedeu-se a etapas sucessivas de esterificação, ao todo foram realizadas 6, 1 hora cada, sendo que a última prolongou-se durante 6 horas com o objetivo de tentar não só esterificar os AGL ainda existentes como transesterificar os triglicerídeos em meio ácido, uma vez que o seu teor no AO é relativamente pequeno. A transesterificação em meio ácido não foi suficiente pois o teor em FAME presente na fase rica em ésteres no fim desta etapa ainda era baixo (80,8% na fi e 76,4% na fs).

Depois do ajuste do valor do índice de acidez (I.A. de 2,4; 2,10 e 1,7 mg KOH/g para o AO superior, inferior e torresmos respetivamente), prosseguiu-se para a etapa de transesterificação em meio alcalino. Verificou-se que a realização da desgomagem no AO não foi suficiente, pois após a decantação a fase dos ésteres encontrava-se na forma de uma emulsão pelo que foi

necessário diminuir o pH para que houvesse uma boa separação de fases. A aparência final das três soluções de ésteres metílicos encontra-se na Figura 5.4.



**Figura 5.4.** Soluções de ésteres metílicos: (A)- Fase superior do AO; (B)- Fase inferior do AO; (C)- Torresmos

O valor do I.A, I.I e teor de enxofre dos ésteres metílicos estão presentes na Tabela 5.5. (exceto o AO-fi).

**Tabela 5.5.** Caracterização dos ésteres metílicos produzidos quanto ao I.A, I.I e teor de enxofre

Amostra	I.A	I.I	Teor de enxofre
	(mg KOH/g mostra)	(g iodo/100 g amostra)	mg/kg
Torr	0,264	68,4	33,6
AO-fs	1,247	79,9	94,8

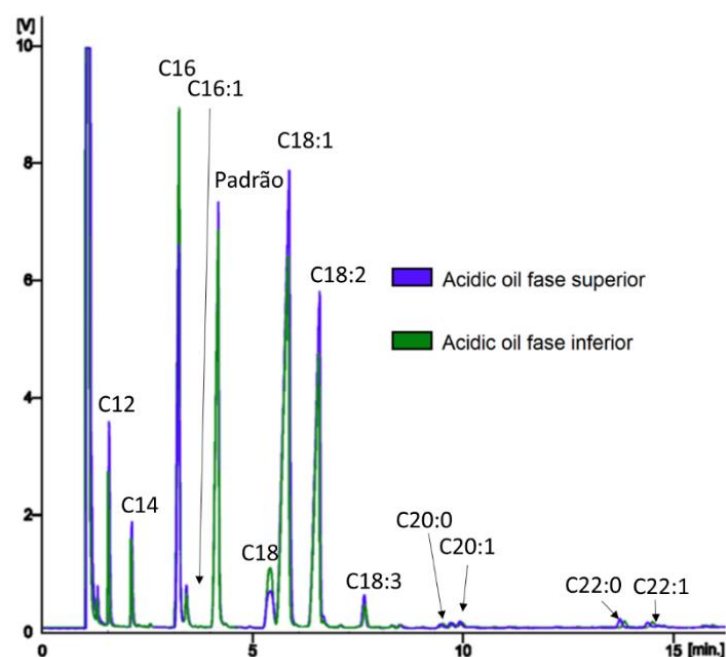
Com o objetivo de determinar o perfil dos ésteres metílicos de ácidos gordos presentes nas amostras, procedeu-se segundo a norma EN 14103:2008 (Anexo A.10). Os resultados obtidos encontram-se resumidos na Tabela 5.6.

**Tabela 5.6.** Teor de éster metílicos de ácidos gordos (% m/m) presentes na gordura do AO superior e inferior e nos torresmos, obtidos através de cromatografia gasosa

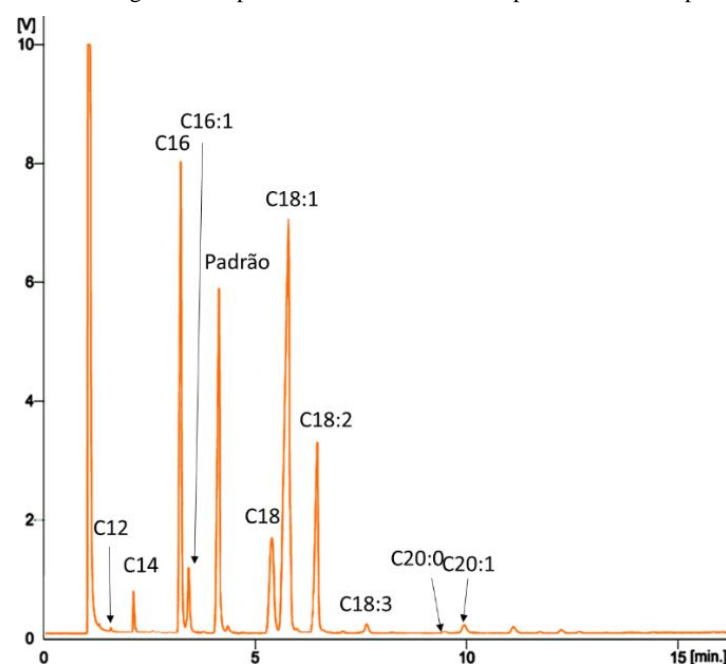
Éster metílico do ácido seguinte	Amostras		
	AO-fi	AO-fs	Torr
	% (m/m)	% (m/m)	% (m/m)
Ácido Dodecanoico C12:0	3,7	4,2	0,6
Ácido Mirístico C14:0	2,9	3,0	1,8
Ácido Palmítico C16:0	22,4	13,1	21,2
Ácido Palmitoleico C16:1	1,7	1,9	3,7
Ácido Esteárico C18:0	5,9	3,7	9,7
Ácido Oleico C18:1	36,3	42,0	45,0
Ácido Linoleico C18:2	21,5	25,8	14,0
Ácido Linolénico C18:3	1,4	1,7	0,9
Ácido Araquídico C20:0	0,7	0,6	0,2
Ácido Gadoleico C20:1	0,5	0,6	1,1
Ácido Beênico C22:0	0,4	0,5	0,0
Ácido Erúcico C22:1	0,6	0,6	0,0
Outros	1,9	2,2	1,8
Nível de saturação			
Saturados	36,0	25,1	33,6
Monoinsaturados	39,1	45,2	49,7
Polinsaturados	22,9	27,6	14,9

A presente Tabela foi obtida com base nos resultados presentes no Anexo C.4. Estes resultados apresentam-se na forma de um cromatograma, um gráfico que relaciona o tempo de retenção em função da resposta do detetor (V).

Cada éster metílico apresenta um tempo de retenção específico (variável em função do tipo de coluna usada), cuja área do pico permite determinar quantitativamente a percentagem mássica do composto presente na amostra. Os cromatogramas presentes na Figura 5.5 (FAME AO fase superior e inferior) e Figura 5.6 (FAME Torresmos) representam de uma forma explícita os picos correspondentes a cada éster metílico.



**Figura 5.5.** Cromatograma comparativo dos valores obtidos para o AO fase superior e inferior



**Figura 5.6.** Cromatograma obtido para os ésteres produzidos a partir da gordura dos torresmos

Atendendo aos valores dos cromatogramas obtidos, determinou-se a fração mássica de ésteres. No caso do AO tanto na fase superior como na inferior o valor aproximou-se de 90 % (89,6 % e 90,8 % (m/m) para o AO-fi e AO-fs) ao passo que no caso dos torresmos esse valor fixou-se em 99,7 %.

Estes valores associados aos apresentados na Tabela 5.5 explicam a denominação de fase de éster e não biodiesel, pois os valores estão fora do requerido na norma EN 14214 (I.I.<sub>máx</sub> de 120 g iodo/100 g amostra; 10 mg/kg para o teor máximo de enxofre total e I.A.<sub>máx</sub> de 0,5 mg KOH/g mostra, entre outros).

Da análise da Tabela 5.6, com o auxílio dos cromatogramas apresentados verifica-se que a amostra que contém o menor teor de ácidos gordos saturados é o AO-fs (25,1 % (m/m)), o teor mais elevado é obtido no AO-fi (36,0 % (m/m)) e o Torr apresenta um valor intermédio de 33,6 % (m/m). Nas três amostras o FAME que se apresenta em maior quantidade é o C18:1, ou seja, o ácido oleico, 36,3% no AO-fi., 42,0% no AO-fs e 45,0% no Torr. A amostra que possui um maior teor de monoinsaturados é o Torr com 49,7 % (m/m), pois apresenta o maior teor de C18:1, de C16:1 (3,7 % (m/m)) e C20:1 (1,1 % (m/m)). O ácido palmítico é o ácido insaturado que apresenta uma maior percentagem mássica, 22,4% no AO-fs, 13,1 % no AO-fi e 21,2% no Torr. O AO-fs apresenta o maior teor de polinsaturados, 27,6 % (m/m), devido ao facto de apresentar o maior teor de ácido Linoleico (25,8 % (m/m)) entre outros polinsaturados.

Do perfil obtido foi possível estimar o índice de iodo através da multiplicação da percentagem mássica de cada éster por um fator de conversão presente na Tabela A.3. (Anexo A). Em suma, para o AO fs e fi o valor obtido foi respetivamente 88,2 e 74,6 g iodo/100 g ao passo que para o Torr foi de 70,3 g iodo/100 g. Estes valores aproximam-se dos apresentados na Tabela 5.1 e 5.3, o que atesta a sua veracidade.

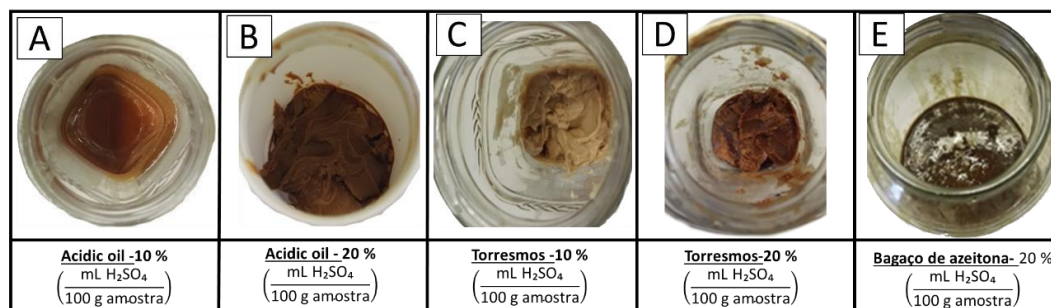
## **5.2. Valorização das gorduras residuais**

De forma a valorizar as gorduras analisadas, recorreu-se a métodos de sulfatação e sulfitação, de forma a poderem ser usadas no engorduramento do couro.

### **5.2.1. Análise das gorduras sulfatadas**

De acordo com o procedimento presente no subcapítulo 4.3.1, as três gorduras (bagaço de azeitona, torresmos e acidic oil) foram sulfatadas a 20% (mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/massa de gordura) (AO SA-20; Torr SA-20 e BA SA-20) e a 10% (mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/100 g de gordura) (AO SA-10 e Torr SA-10), exceto o bagaço de azeitona. Este valor convertido para percentagem mássica,

considerando a densidade  $1,84 \text{ g/cm}^3$  ( $20^\circ \text{C}$ ) do ácido sulfúrico é de 18,4% e 36,8% ( $\text{g H}_2\text{SO}_4/100 \text{ g}$ ) de amostra. A aparência das gorduras, no término do processo de sulfatação encontra-se na Figura 5.7.



**Figura 5.7.** Aparência final das gorduras sulfatadas AO SA-10 (A) e AO SA-20 (B); Torr SA-10 (C) e Torr SA-20 (D); BA SA-20 (E)

Através de uma análise visual verifica-se que o AO SA-10 apresenta uma coloração amarelada. Tem alguma fluidez (é vertível) enquanto o AO SA-20 apresenta uma coloração mais escura, castanho claro, não é fluído (não é vertível), mas também não é muito consistente/espesso.

Os torresmos com um menor grau de sulfatação (Torr SA-10) exibem uma aparência bege, a amostra não é vertível e a sua consistência assemelha-se à do AO SA-20.

A gordura dos torresmos sulfatada a 20% (Torr SA-20) apresenta uma tonalidade castanho-clara. Não é vertível e é a mais consistente/rígida das cinco gorduras.

O BA SA-20 caracteriza-se pela sua aparência verde-escura e das cinco gorduras sulfatadas é a que apresenta maior fluidez, fácil de verter.

De forma a uma melhor caraterização das várias gorduras sulfatadas, foram realizados testes nos quais se analisou o I.A, I.I e  $\text{SO}_3$  combinado, resultados sintetizados na Tabela 5.7.

**Tabela 5.7.** Resultados obtidos para o índice de iodo, índice de acidez e  $\text{SO}_3$  combinado para todas as gorduras sulfatadas

Gorduras Sulfatadas	Índice de iodo	Índice de acidez	$\text{SO}_3$ combinado
	(g iodo/100 g amostra)	(mg KOH/g amostra)	(%)
Torr SA-10	24,8	29,4	1,1
Torr SA-20	19,6	35,2	3,6
AO SA-10	18,6	31,3	1,2
AO SA-20	16,1	34,1	4,4
BA SA-20	10,9	21,9	3,3

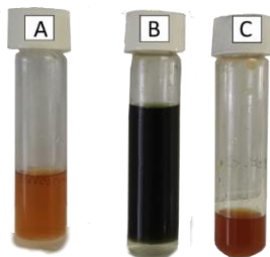
Segundo LEWKOWITSCH, após o processo de sulfatação ocorre a diminuição do número de iodo, o que se confirma de acordo com os dados presentes na Tabela 5.7 <sup>[38]</sup>.

As gorduras mais sulfatadas apresentam um teor de  $\text{SO}_3$  combinado superior e um índice de iodo inferior. Quanto ao valor do I.A, verifica-se que as gorduras apresentam valores

semelhantes, apesar de haver uma tendência para que gorduras mais sulfatadas apresentem um I.A ligeiramente superior. De acordo com a informação contida na Tabela 3.2 as gorduras sulfatadas a 10% estão pouco sulfatadas e as gorduras sulfatadas a 20% estão moderadamente sulfatadas. A gordura com um maior teor de  $\text{SO}_3$  combinado é o AO SA-20, facto que provavelmente está relacionado com o maior índice de iodo da gordura de origem, 87,8 g  $\text{I}_2/\text{g}$  amostra (Tabela 5.1).

### 5.2.2. Análise das gorduras sulfatadas

De acordo com o procedimento presente no subcapítulo 4.3.2, as três gorduras (bagaço de azeitona, torresmos e acidic oil) foram sulfatadas com 2,2 g de metabissulfito de sódio (MB) (22 g de MB/100 g de amostra) em 10 g de gordura, com a adição de 0,5 mL de peróxido de hidrogénio. A aparência das gorduras, no término do processo de sulfitação encontra-se na Figura 5.8.



**Figura 5.8.** Aparência final das gorduras sulfatadas (A)- Torresmos; (B)- Bagaço de azeitona; (C)- Acidic Oil (aparência similar com e sem peróxido)

O aspeto das gorduras, consistência e fluidez assemelham-se às gorduras de origem, ou seja, são vertíveis e pouco consistentes. A análise do índice de iodo foi efetuada, mas devido à presença de resíduos de peróxidos os resultados não foram considerados.

Foram produzidas mais sete gorduras sulfatadas, mas sem a adição de peróxido de hidrogénio, com três graus de sulfitação diferentes 5, 15 e 22% (g Metabissulfito de sódio/100 g gordura). A epoxidação ocorreu através da exposição das gorduras a ambientes arejados.

O índice de iodo obtido para as gorduras sulfatadas sem peróxido encontra-se na Tab. 5.8.

**Tabela 5.8.** Resultados obtidos para o índice de iodo para as gorduras sulfatadas sem  $\text{H}_2\text{O}_2$

Gorduras Sulfatadas	Índice de iodo (g iodo/100 g amostra)
AO SI-5	76,7
AO SI-15	71,8
AO SI-22	68,8
Torr SI-5	67,5
Torr SI-15	63,9
BA SI-5	74,0
BA SI -15	64,3

Verifica-se que as gorduras preparadas com uma maior percentagem de metabissulfito apresentam um índice de iodo inferior, o que indica que estão mais sulfatadas, ou seja, houve uma maior quantidade de ião bissulfito que reagiu com as ligações duplas dos ácidos gordos.

### 5.3. Análise físico-mecânica das peles

Após a aplicação das gorduras (sulfatadas e sulfitadas) na etapa de recurtume, as propriedades físico-mecânicas das peles tratadas foram avaliadas pelo laboratório do CTIC. Esses testes, que se encontram descritos com maior pormenor no capítulo 4.5, são de grande importância devido ao facto de que dependendo da aplicação futura do couro produzido, certos parâmetros de qualidade têm que ser assegurados.

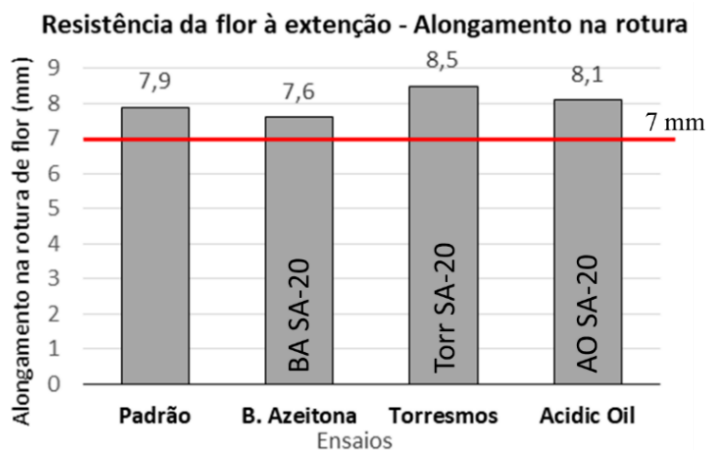
De uma forma geral as peles tratadas com as gorduras sulfatadas tiveram um bom desempenho quando submetidas aos testes físico-mecânicos, superando muitas das vezes os resultados obtidos pelo padrão e os requisitos recomendados (Tabela 4.4). No caso das gorduras sulfitadas também se obtiveram bons resultados, embora as gorduras sulfitadas com a adição de peróxido tenham apresentado resultados menos positivos, facto que será discutido.

#### 5.3.1. Peles tratadas com gorduras sulfatadas

As gorduras sulfatadas foram aplicadas em peles com espessuras diferentes: *Wet-blue* Aveneda R.H a 1,6 mm e Dias Ruivo R.H a 1,3 mm de origem portuguesa (PT).

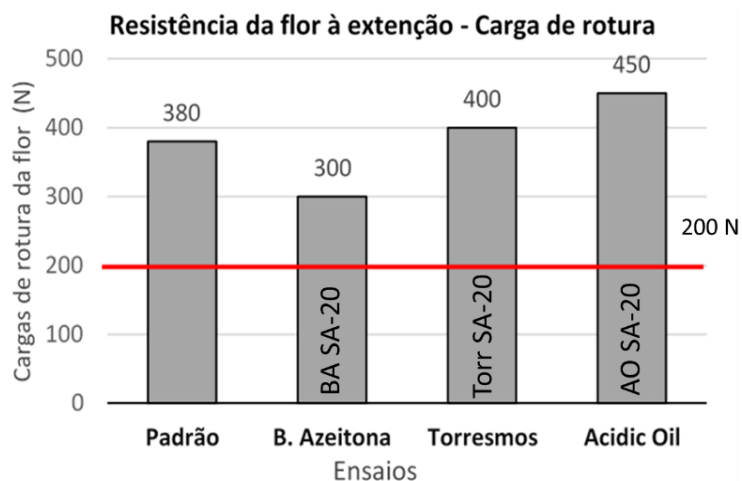
- Aveneda R.H 1,6 mm

No primeiro caso as gorduras 20% sulfatadas (mL  $H_2SO_4$ /100 g de amostra) foram aplicadas no *wet-blue* rebaixada a 1,6 mm, cujos resultados da resistência da flor à extensão e carga de rotura ao rasgo da flor encontram-se representados nos gráficos da Figuras 5.9 e 5.10.



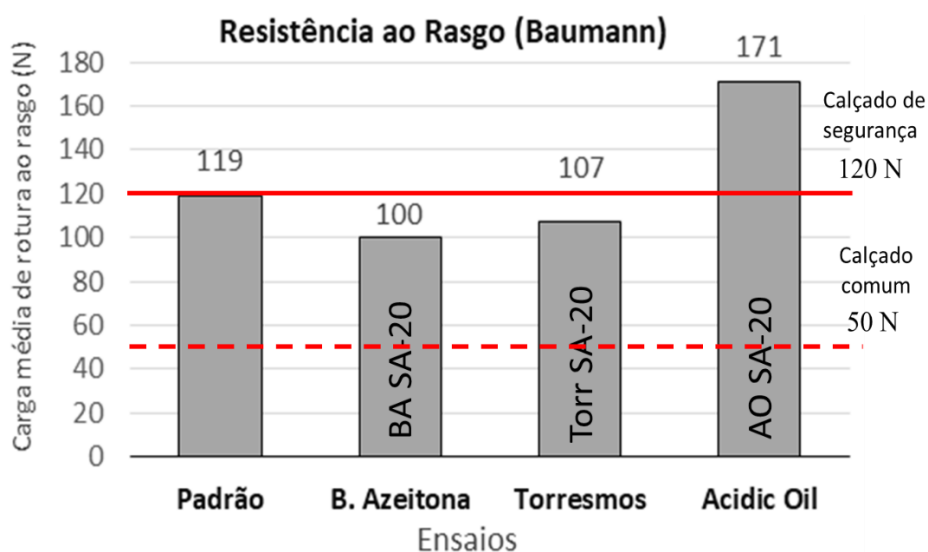
**Figura 5.9.** Alongamento na rotura de flor (mm) em peles *Wet-Blue* Aveneda R.H 1,6 mm tratadas com três tipos de gorduras sulfatadas a 20%

Conclui-se que, de acordo com os dados presentes no gráfico da Figura 5.9, no que diz respeito ao alongamento na rotura de flor, todas as gorduras sulfatadas conseguiram conferir às peles rebaixadas a 1,6 mm, valores superiores ao recomendado (7 mm). O melhor resultado foi obtido nas peles tratadas com o Torr SA-20, 21,4% superior ao valor de referência e 7,6% melhor que o valor obtido no ensaio padrão. A gordura que conferiu valores mais baixos foi o BA SA-20, que apresenta valores 9% superiores à referência, mas 3,8% inferiores ao padrão.



**Figura 5.10.** Carga de rotura da flor (mm) em peles *Wet-Blue* Aveneda R.H 1,6 mm tratadas com três tipos de gorduras sulfatadas a 20%

Quanto aos valores da carga de rotura da flor (Figura 5.10), o ensaio com melhor resultado foi obtido para a pele tratada com AO SA-20, 125% melhor em relação ao valor de referência (200 mm) e 18,4% superior ao padrão. O resultado menos positivo foi obtido para o BA SA-20, 50% superior à referência e 21% inferior ao padrão.



**Figura 5.11.** Carga média de rotura ao rasgo (N) em peles *Wet-Blue* Aveneda R.H 1,6 mm tratadas com três tipos de gorduras sulfatadas a 20%



Da análise do gráfico da Figura 5.11, conclui-se que o AO SA-20 é a gordura que obtem os valores mais favoráveis no que diz respeito à carga média de rotura ao rasco (Baumann), com um valor 42,5% maior que o apresentado pela referência (120 N) e 43,7% superior ao padrão. De ressaltar que as restantes gorduras apresentaram valores satisfatórios, abaixo do necessário para uso em calçado de segurança, mas acima do recomendado para calçado comum. O resultado mais baixo foi o BA SA-20, com um carga 16,7% inferior ao exigido para calçado de segurança (mas superior ao exigido para calçado comum) e 15,8% menor que o padrão.

Outra análise realizada foi a classificação das peles consoante a sua firmeza e maciez, classificando-as numa escala de 1 a 5. A maciez diz respeito ao toque da pele, macio a duro, e a firmeza diz respeito à resposta do material quando sujeito a dobras (soltura da flor), como a formação de vincos e pontos de fragilidade.

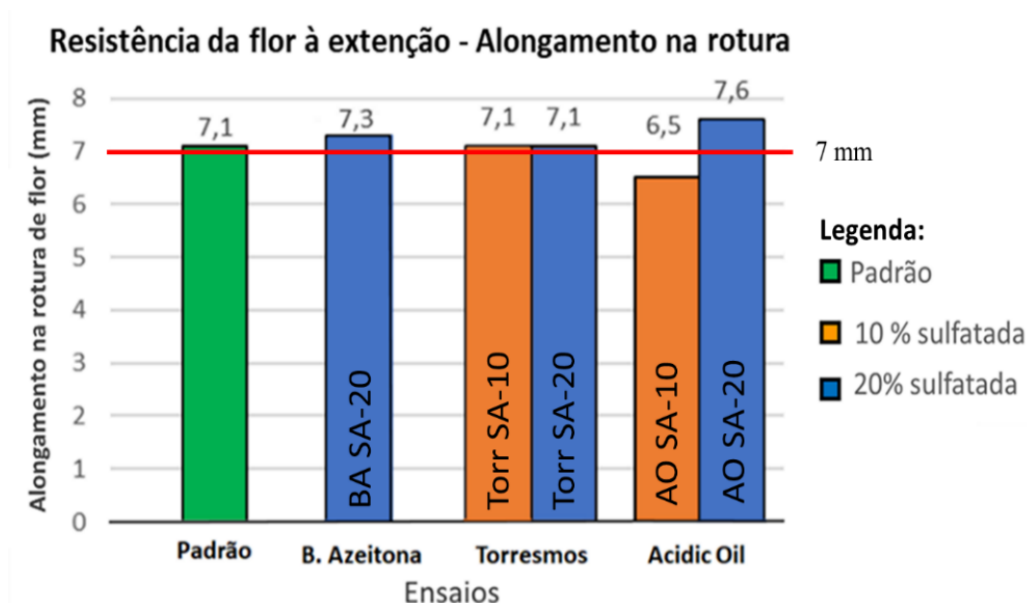
**Tabela 5.9.** Classificação, segundo a firmeza e maciez, das peles Aveneda R.H 1,6 mm engorduradas com três tipos de gorduras sulfatadas a 20%

Análises	Ensaio			
	Padrão	Gord. Sulfatada a 20%		
		BA	Torr	AO
Firmeza	2	2	4	4
Maciez	4	3	3	3

Através dos dados presentes na Tabela 5.9, a gordura que permitiu obter uma pele com maior firmeza e maciez foi a pele engordurada com torresmos sulfatados a 20% (Torr SA-20). A gordura que permitiu uma conjugação de valores inferior foi o BA SA-20. Constata-se que a gordura que apresenta propriedades físico-mecânicas inferiores (BA SA-20) apresenta uma pior firmeza, ou seja uma flor mais solta. Os valores da maciez mantiveram-se constantes para as três gorduras.

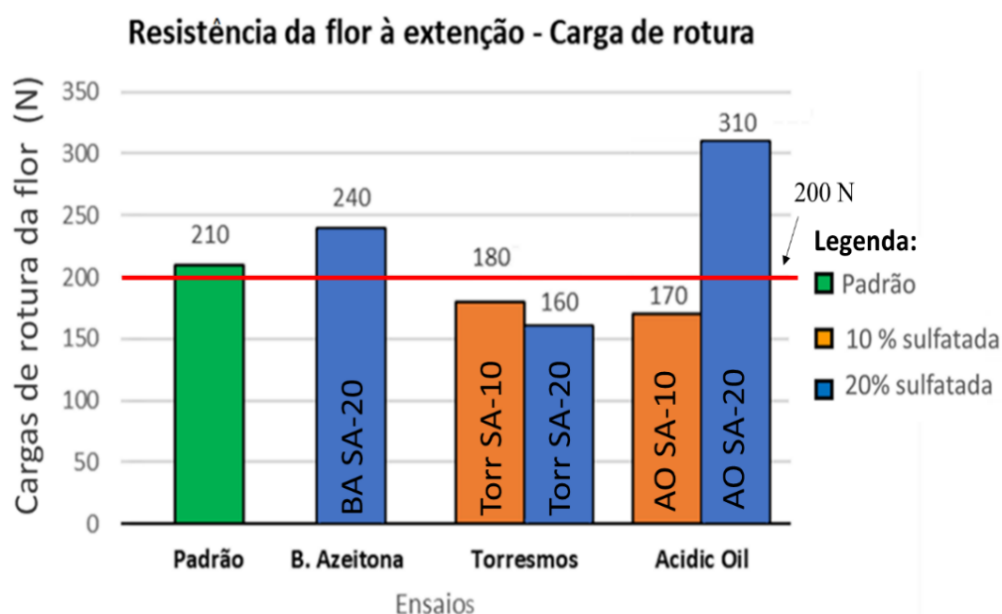
- Dias Ruivo R.H 1,3 mm PT

As peles da Dias Ruivo R.H 1,3 mm foram engorduradas com gorduras com dois graus de sulfatação. Exceto o BA, que apenas foi sulfatado a 20% (mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/100 g de amostra), os restantes dois tipos de gorduras, torresmos e acidic oil, encontram-se sulfatados a 10 e 20%. O gráfico da Figura 5.12 apresenta os valores relativos aos ensaios de alongamento na rotura de flor.



**Figura 5.12.** Alongamento na rotura de flor (mm) para o *Wet-Blue* Dias Ruivo 1,3 mm tratado com gorduras com dois graus de sulfatação diferentes (10 e 20%)

Verifica-se que todos os ensaios exceto o acidic oil sulfatado a 10% estão acima do valor recomendado de 7 mm. O AO SA-20 apresenta o valor mais elevado (7,6 mm), valor esse 8,6% superior à referência e 7% acima do padrão. O AO SA-10 possui o valor de alongamento menor (6,5 mm), 7,1% inferior ao valor de referência e 8,5% inferior ao padrão.

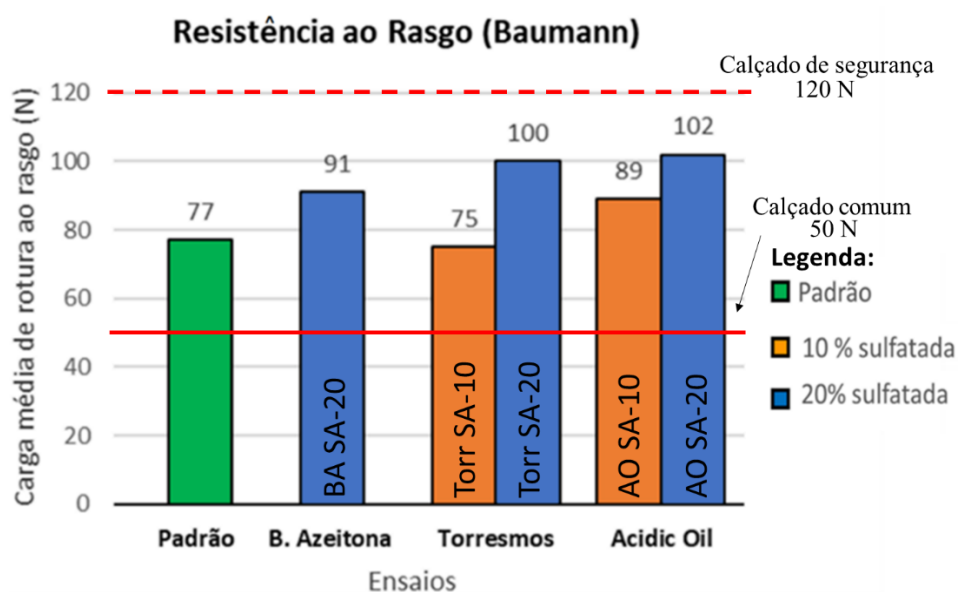


**Figura 5.13.** Carga de rotura da flor (N) para o *Wet-Blue* Dias Ruivo 1,3 mm tratado com três tipos de gorduras com dois graus de sulfatação diferentes (10 e 20%)

Relativamente aos valores presentes no gráfico da Figura 5.13 é possível verificar que os únicos ensaios com valores superiores ao recomendado (200 N) foram obtidos para as peles

engorduradas com BA e AO sulfatados a 20%. A carga mais elevada foi obtida para o AO SA-20 (310 N), valor 55% superior ao valor de referência e 47,6% superior ao valor obtido pelo padrão (210 N). Este valor é 82% mais elevado que o obtido para o AO SA-10.

Os valores da carga de rotura da flor obtidos no caso dos torresmos não eram expectáveis visto que o esperado era que um maior grau de sulfatação (Tabela 5.7) promovesse uma maior carga de rotura da pele o que não ocorreu. Seriam necessárias mais repetições para averiguar o sucedido. O Torr SA-20 é a gordura que apresenta uma carga de flor mais baixa (160 N), valor 25% inferiores à referência.



**Figura 5.14.** Carga média de rotura ao rasgo (mm) para o *Wet-Blue* Dias Ruivo 1,3 mm tratado com três tipos de gorduras com dois graus de sulfatação diferentes (10 e 20%)

O AO SA-20 (102 N) apresenta a maior carga de rotura ao rasgo (102 N), 104% e 32,5% superior ao valor de referência (50 N) e padrão, respetivamente. O Torr SA-10 apresenta a menor carga de rotura ao rasgo (75 N), valor 50% superior à referência (50 N) e 2,6% inferior ao padrão. De acordo com os dados presentes na Tabela 5.7, verifica-se que um maior grau de sulfatação poderá estar relacionado com um maior grau de penetração na pele e consequentemente um valor mais elevado de carga média de rotura ao rasgo.

**Tabela 5.10.** Classificação, segundo a firmeza e maciez das peles Dias Ruivo R.H 1,3 mm PT engorduradas com três tipos de gorduras sulfatadas a 10 e 20 %

Análises	Ensaio					
	Padrão	Gord. sulfatada a 10%		Gord. sulfatada a 20%		
		Torr	AO	BA	Torr	AO
Firmeza	4	5	4	4	5	5
Maciez	4	2	3	4	3	4

Quanto à análise da firmeza e maciez, registados na Tabela 5.10, constata-se que o grau de sulfatação afeta principalmente a maciez da pele. No entanto a firmeza também é afetada, efeito verificado no AO SA-20 que apresenta um valor superior ao AO SA-10.

- Comparação dos testes realizados no *wet-blue* Aveneda R.H 1,6 mm e DR R.H 1,3 mm PT

Os resultados obtidos nos ensaios realizados com estas duas peles não podem ser comparados diretamente porque a origem, espessura e “receita” seguida (fluxograma da Figura 4.13 e 4.14) para recurtir a pele diferem.

No entanto, os dois ensaios têm em comum o facto da pele engordurada com AO SA-20 proporcionar melhores propriedades físico-mecânicas nas duas peles. Tal pode ser justificado através dos dados presentes na Tabela 5.7, pois o teor de  $\text{SO}_3$  combinado no AO SA-20 é de 4,4%, mais elevado que o presente no Torr SA-20 e BA SA-20 (3,6% e 3,3% respetivamente).

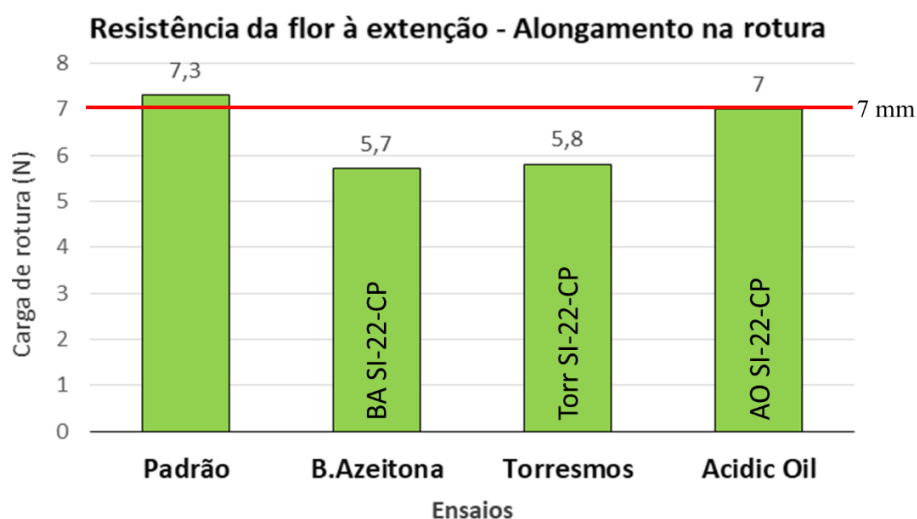
Quanto aos ensaios realizados com BA SA-20 e Torr SA-20, no *wet-blue* Aveneda R.H 1,6 mm o Torr SA-20 proporciona melhores propriedades mecânicas (explicado pelo teor de  $\text{SO}_3$  combinado superior), mas no *wet-blue* DR R.H 1,3 mm, exceto no teste de resistência ao rasgo (Baumann) o BA SA-20 apresenta resultados superiores ao Torr SA-20. Tal pode-se dever às características da pele, às diferenças no procedimento, entre muitos outros fatores. Seria necessário realizar várias réplicas para conferir os resultados obtidos.

### **5.3.2. Peles tratadas com gorduras sulfitadas**

As gorduras sulfitadas foram aplicadas no *Wet-blue* Dias Ruivo R.H 1,3 mm de origem portuguesa (PT) e espanhola (ES). A necessidade de recorrer a uma segunda pele deveu-se ao término da primeira e a necessidade de realizar mais ensaios.

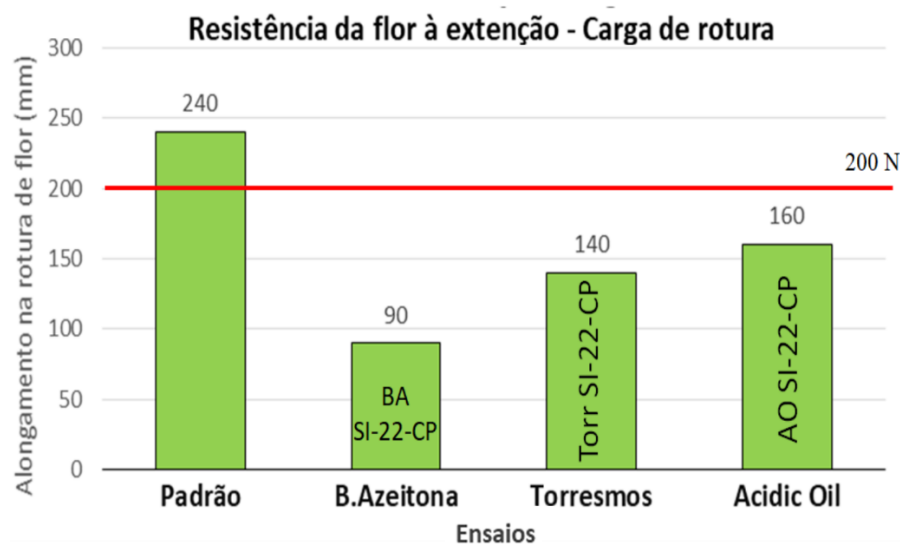
Os resultados que se seguem dizem respeito aos ensaios realizados com gorduras sulfitadas a 22% (g MB/100 g gordura) epoxidada com peróxido (CP).

- Dias Ruivo R.H 1,3 mm PT



**Figura 5.15.** Alongamento na rotura de flor (mm) para o *Wet-Blue* Dias Ruivo 1,3 mm PT tratado com três gorduras sulfatadas a 22% com adição de 5% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

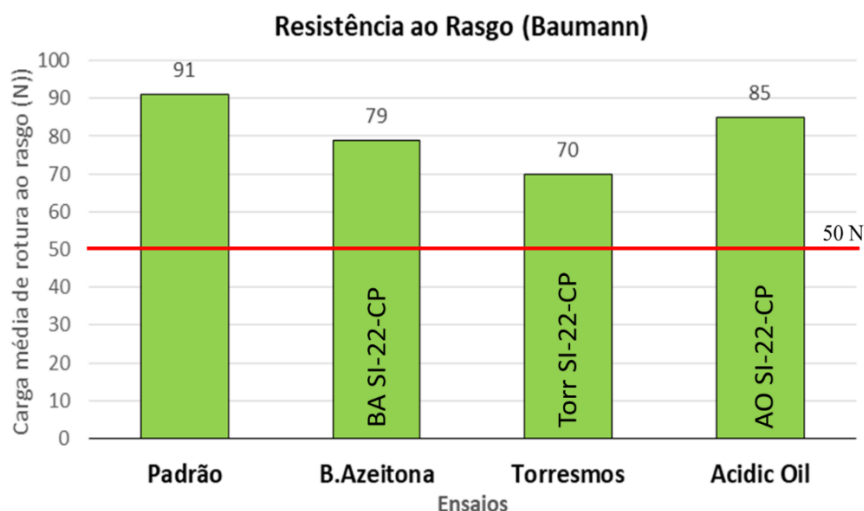
De acordo com os dados presentes no gráfico da Figura 5.15, no que diz respeito ao alongamento na rotura de flor, a única gordura que satisfaz os requisitos recomendados foi o AO SI-22-CP, no valor limite. O BA SI-22-CP apresenta uma carga de rotura 19% inferior ao recomendado e 22% inferior ao padrão comercial. O BA SI-22-CP apresenta um valor 18,6% inferior ao tabelado (referência) e 22% inferior ao padrão.



**Figura 5.16.** Carga de rotura da flor (mm) para o *Wet-Blue* Dias Ruivo 1,3 mm PT tratado com três gorduras sulfatadas a 22% com adição de 5% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Relativamente à carga de rotura na flor, nenhum ensaio cumpre com o valor de referência de 200 N. Mesmo assim a gordura que mais se aproxima é o AO SI-22-CP, 20% e 33% inferior

à referência (200 N) e ao padrão (240 N) respectivamente. O BA SI-22-CP apresenta o pior desempenho com um alongamento na rotura 55% e 63% inferior ao recomendado e ao padrão.



**Figura 5.17.** Carga média de rotura ao rasgo (mm) para o *Wet-Blue* Dias Ruivo 1,3 mm PT tratado com três gorduras sulfatadas a 22% com adição de 5% de  $H_2O_2$

No que diz respeito à resistência ao rasgo (Baumann), todas as gorduras superam o valor recomendado de 50 N, no entanto nenhuma supera o valor apresentado pelo padrão (91 N). O AO SI-22-CP apresenta a melhor resistência, 70% superior ao valor de referência e 7% inferior ao padrão. Neste caso não é o BA SI-22-CP que apresenta o pior desempenho, mas sim o Torr SI-22-CP, com uma resistência ao rasgo 40% superior ao valor recomendado e 23% inferior ao padrão comercial.

**Tabela 5.11.** Classificação, segundo a firmeza e maciez, das peles Dias Ruivo R.H 1,3 mm PT engorduradas com três tipos de gorduras sulfatadas a 22% com adição de peróxido

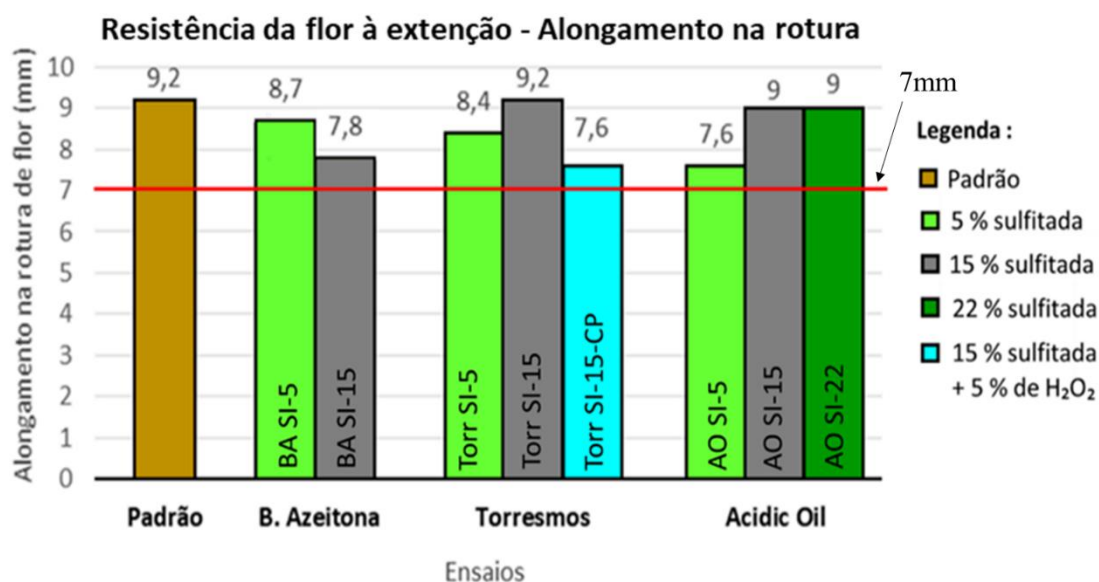
Análises	Ensaios			
	Padrão	Gord. Sulfatada a 22%		
		BA	Torr	AO
Firmeza	4	4	2	3
Maciez	4	5-	4	4

Apesar do mau desempenho físico-mecânico proporcionado pelas gorduras sulfatadas, os valores de firmeza e maciez são altos (pior 1; melhor 5). De acordo com a Tabela 5.11 o BA foi a gordura sulfatada que proporcionou melhor firmeza e maciez, o que contrasta com os maus resultados apresentados nos testes físico-mecânicos. Outro fator importante é que todas as peles analisadas apresentaram um toque muito áspero o que evidencia um mau engorduramento da flor. Relembrar que a análise de firmeza e maciez são testes subjetivos e os testes físico-

mecânicos, para apresentarem maior relevância estatística necessitariam de várias réplicas realizadas em peles com propriedades muito similares.

- Dias Ruivo R.H 1,3 mm ES

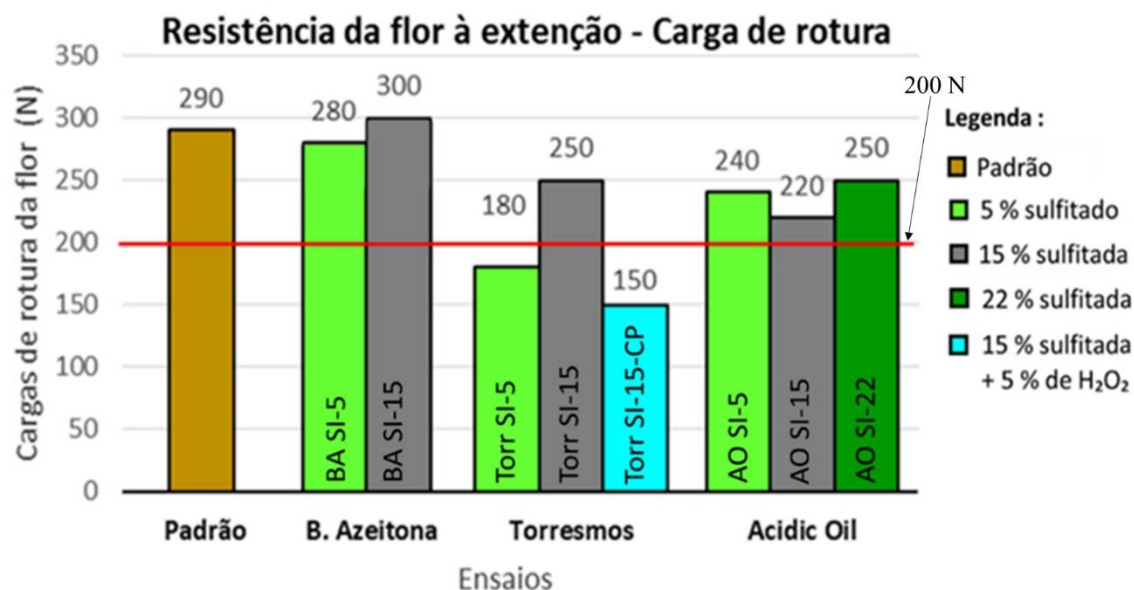
As gorduras sulfatadas foram aplicadas no *Wet-blue* Dias Ruivo R.H a 1,3 mm de origem espanhola (ES). Estas peles foram tratadas com gorduras com dois graus de sulfitação para o BA e Torr e três graus de sulfitação para o AO. Estas não foram epoxidadas com peróxido de hidrogénio, preferindo-se colocá-las em locais arejados durante um dia de forma a estimular a epoxidação. A única gordura que foi epoxidada com peróxido foi o Torr 15% (g MB/100 g gordura), um ensaio para averiguar o efeito da adição do peróxido (Torr SI-15-CP). O processo usado encontra-se no fluxograma da Figura 4.14, mas neste caso adicionou-se 8% de Indinol HS.



**Figura 5.18.** Alongamento na rotura de flor (mm) para o *Wet-Blue* Dias Ruivo 1,3 mm ES tratado com 3 gorduras sulfatadas a 5, 15 e 22%, com um ensaio com adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Conclui-se que, de acordo com os dados presentes no gráfico da Figura 5.18, no que diz respeito ao alongamento na rotura de flor, todas as gorduras sulfatadas conseguiram conferir às peles valores superiores ao recomendado de 7 mm.

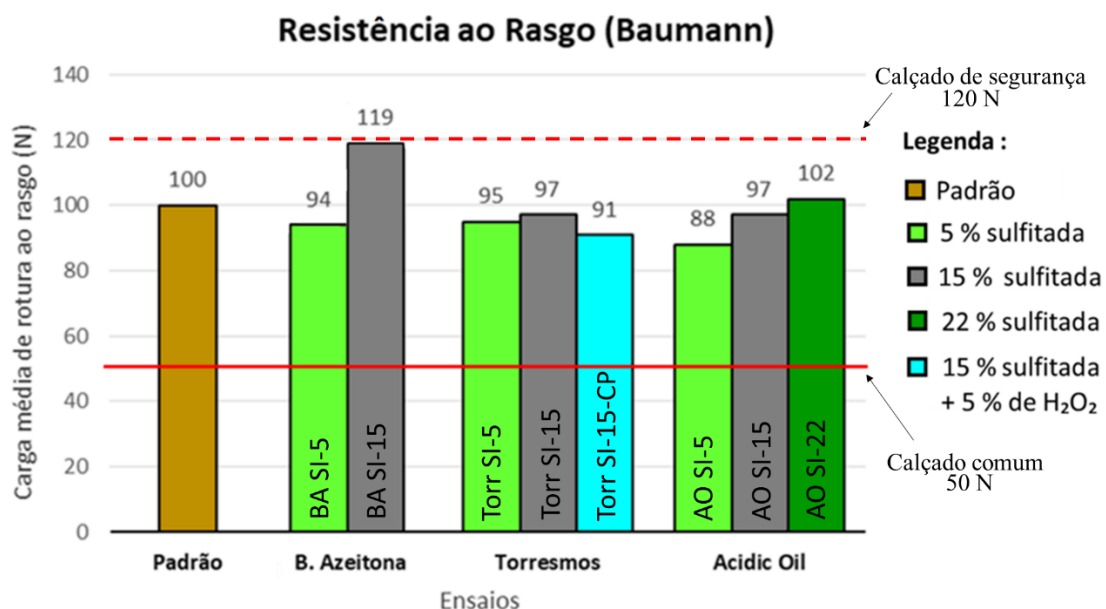
O melhor resultado foi obtido nas peles tratadas com Torr SI-15, obtendo-se 9,2 mm de alongamento de flor. Este valor é 31,4% superior ao de referência e igual ao valor encontrado no ensaio padrão. O Torr SI-15-CP e o AO SI-5 apresentam o alongamento mais baixo de 7,6 mm, valor 8,5% superiores à referência, mas 17,4% inferiores ao padrão comercial.



**Figura 5.19.** Carga de rotura da flor (mm) para o *Wet-Blue* Dias Ruivo 1,3 mm ES tratado com 3 gorduras sulfitadas a 5, 15 e 22%, com um ensaio com adição de  $H_2O_2$

Relativamente aos valores apresentados no gráfico da Figura 5.19 constata-se que todas as peles apresentam valores da carga de rotura da flor superiores à referência (200 N). Tal verifica-se exceto no Torr SI-5 e Torr SI-15-CP, com valores de carga 9% e 25% inferiores à referência.

A carga mais elevada foi obtida para o BA SI-15 (300 N), valor 50% superior ao valor de referência (50 N) e 3,5% superior ao valor obtido pelo padrão (290 N).



**Figura 5.20.** Carga média de rotura ao rasgo (mm) para o *Wet-Blue* Dias Ruivo 1,3 mm ES tratado com 3 gorduras sulfitadas a 5, 15 e 22%, com um ensaio com adição de  $H_2O_2$



O valor para a carga média de rotura, presente no gráfico da Figura 5.20, mais elevado foi obtido para o BA SI-15 (119 N), valor 238% e 19% superior ao valor de referência (50 N) e padrão aproximando-se do requerido para calçado de segurança (120 N). A carga de rotura ao rasgo mais baixa foi obtida para o AO SI-5, valor 76% superior à referência (50 N) e 12% inferior ao padrão.

É neste gráfico que está mais patente a influência do aumento do grau de sulfitação (maior teor de MB adicionado), pois em todos os casos as gorduras mais sulfitadas apresentaram resistência ao rasgo superior às menos sulfitadas. No caso do acidic oil, devido à presença dos 3 graus de sulfitação, esse facto é mais visível.

**Tabela 5.12.** Classificação, segundo a firmeza e maciez, das peles Dias Ruivo R.H 1,3 mm ES engorduradas com gorduras com três graus de sulfitação: 5%; 15% e 22% (7 gorduras s/peróxido e 1 gordura c/peróxido)

	Nome da gordura sulfitada	Firmeza	Maciez
BA	BA SI-5	3+	5
	BA SI-15	4+	5
Torr	Torr SI-5	4	5
	Torr SI-15	4	5-
	Torr SI-15-CP	4	5
AO	AO SI-5	4	5
	AO SI-15	4	5
	AO SI-22	4-	5
Padrão		4	4

Quanto à análise da firmeza e maciez (Tabela 5.12) constata-se que independentemente do grau de sulfitação e do tipo de gordura as peles apresentam semelhante firmeza e maciez. O ensaio que apresenta pior firmeza é o BA SI-5 e o que apresenta pior maciez é o Torr SI-15.

Quando comparados com o padrão praticamente todos os ensaios apresentam uma classificação para a firmeza e maciez igual ou superior a este.

- Comparação dos testes realizados no *wet-blue* Dias Ruivo R.H 1,3 mm PT e ES

A conclusão mais perceptível é que a adição de peróxido de hidrogénio contribuiu para os piores resultados físico-mecânicos obtidos nos ensaios com a pele portuguesa.

O ensaio de controlo realizado na gordura de torresmos sulfitada a 15% com adição de 5% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Torr SI-15-CP), em comparação com a gordura de igual grau que não usou peróxido (Torr SI-15), apresenta resultados físico-mecânicos superiores. O Torr SI-15 apresenta um valor

17% superior no alongamento da rotura de flor, 60% superior na carga de rotura da flor e 6% superior na carga média de rotura ao rasgo quando comparado com o Torr SI-15-CP.

Este facto é explicado facilmente através da reação presente na Equação 3.6 no qual o anião bissulfito é oxidado pelo peróxido de hidrogénio em ião sulfato e dióxido de enxofre. Desse modo a quantidade de anião bissulfito disponível em solução diminui, o que promove uma pior sulfitação. Seriam necessários mais ensaios em que se faria variar o teor de peróxido de hidrogénio e de metabissulfito de sódio de forma a encontrar uma proporção ideal dos dois reagentes de modo a obter uma boa sulfitação.

Outro aspeto a considerar é que o BA não epoxidado, usado na pele espanhola, na generalidade dos ensaios proporcionou melhores condições físico-mecânicos ao couro. Pelo contrário, o BA epoxidado, usado na pele portuguesa, foi o que apresentou os resultados físico-mecânicos menos favoráveis, apesar da excelente firmeza e maciez. Seriam necessários mais ensaios para explicar este facto, mas provavelmente está relacionado com a ação do peróxido sobre a gordura, diferença nas propriedades da pele e diferença nos procedimentos.

## 6. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

A indústria de curtumes tem realizado esforços para minimizar o impacto ambiental resultante da produção do couro. A valorização de resíduos e a sua aplicação na etapa de recurtume (engorduramento), objetivo principal deste trabalho, são exemplos de esforços realizados na procura de soluções para uma produção mais sustentável que incentive a economia circular.

Da realização deste trabalho concluiu-se que é possível substituir as habituais gorduras sintéticas por gorduras extraídas de matéria residual e, após processos de sulfatação ou sulfitação, a sua aplicação na etapa de recurtume do couro (engorduramento).

Bagaço de azeitona (BA), torresmos (Torr) e acidic oil (AO) foram as matérias residuais utilizadas para a extração de gordura. Caracterizaram-se os resíduos e as gorduras de forma a avaliar a sua constituição. Verificou-se que os resíduos apresentavam uma percentagem de gordura extraída significativa, 48,1% (b.s) no caso dos torresmos e 10,3% (b.s) no bagaço de azeitona.

As três gorduras foram avaliadas segundo o seu índice de acidez, índice de iodo, índice de saponificação e índice de insaponificação. De entre as várias análises destaca-se a determinação do índice de iodo: 79,0, 68,7 e 87,8 g I<sub>2</sub>/100 g amostra para o BA, Torr e AO (homogeneizado) respetivamente. Esta análise é importante porque é recomendado que a gordura usada no processo de sulfatação e sulfitação apresente um I.I superior a 70 g I<sub>2</sub>/100 g.

Devido à incerteza na origem das gorduras do acidic oil, o facto de este apresentar duas fases e a dificuldades na sua conversão em ésteres metílicos foram realizados estudos adicionais de forma a uma melhor caracterização.

Concluiu-se que as duas fases presentes no AO apresentam um índice de iodo (I.I) distinto, no AO-fs de 90,18 e no AO-fi de 77,19 g I<sub>2</sub>/100 g amostra, facto que explica a fase superior líquida e a fase inferior mais sólida.

Constatou-se que a realização de uma desgomagem não foi suficiente para eliminar as emulsões formadas durante o processo de transesterificação das fases do AO. No entanto a desgomagem revelou-se eficaz na diminuição do teor de insolúveis em acetona, 91,9% e 80,7% no AO-fs e AO-fi, o que culminou na diminuição do teor de cálcio na amostra.

O perfil de ésteres obtido na gordura dos torresmos e nas duas fases do AO permitiu concluir que o ácido oleico é o composto orgânico presente em maior quantidade: 36,3% no AO-fi, 42,0% no AO-fs e 45,0% no Torr. O ácido palmítico é o ácido saturado presente em

maior percentagem com uma percentagem mássica de 22,4% no AO-fi, 13,1% no AO-fs e 21,2% no Torr.

Após a produção das gorduras sulfatadas, cinco ao todo com dois graus de sulfatação, 10 e 20% (mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /100 g de gordura), conclui-se que as gorduras mais sulfatadas apresentam um teor de  $\text{SO}_3$  superior, o que se refletiu na diminuição do I.I. O AO sulfatado a 20% (AO SA-20) é a gordura que apresenta uma maior percentagem de  $\text{SO}_3$  combinado, 4,4% em massa com um I.I de 16,1 g  $\text{I}_2$ /100 g amostra. A gordura que apresenta um menor teor de  $\text{SO}_3$  combinado é a gordura dos torresmos sulfatada a 10% (Torr-10), com 1,1% em massa e um I.I de 24,8 g  $\text{I}_2$ /100 g amostra.

Após vários ensaios de recurtume de peles nos quais se aplicou as diferentes gorduras sulfatadas, o couro tratado foi analisado de acordo com o alongamento e carga de rotura da flor e a resistência ao rasgo.

Concluiu-se que as peles engorduradas com gorduras mais sulfatadas (20%) apresentavam propriedades físico-mecânicas superiores. O AO 20% foi a gordura que apresentou melhores resultados nos dois tipos de pele, Aveneda R.H 1,6 mm e Dias Ruivo R.H 1,3 mm PT, apresentando na última um alongamento na rotura da flor de 7,6 mm; carga de rotura da flor de 310 N e carga média de rotura ao rasgo de 102 N.

A gordura sulfatada a 10% que, na generalidade, proporcionou piores resultados à pele foi o Torr SA-10, mas próximos e por vezes superiores ao AO SA-10. Também foram realizadas análises de firmeza e maciez que, na generalidade, seguiram a mesma tendência de nível de qualidade dos testes físico-mecânicos, destacando-se o aumento da maciez para as gorduras mais sulfatadas.

Foram também produzidas gorduras sulfitadas, 11 na totalidade, na qual se fez variar o nível de sulfitação, 5%, 15% e 22% (g metabissulfito/100 g gordura) com e sem a adição de peróxido de hidrogénio.

Foi analisado o I.I das gorduras sulfitadas sem o uso de peróxido, e no caso do AO sulfitado a 5, 15 e 22% verificou-se que, com o aumento do teor de metabissulfito adicionado o I.I diminuía, 76,7; 71,8 e 68,8 g  $\text{I}_2$ /100 g amostra respetivamente.

Verificou-se que a adição de peróxido promoveu a um pior engorduramento das peles (ensaios realizados na pele Dias Ruivo 1,3 mm PT), pelo que os ensaios realizados sem peróxido obtiveram resultados muito superiores (ensaios realizados na pele Dias Ruivo 1,3 mm ES). A gordura sulfitada que promoveu à pele resultados físico-mecânicos superiores foi, na

maioria dos testes, o BA sulfitado a 15%, com um alongamento na rotura de flor de 7,8 mm; carga de rotura da flor de 300 N e carga média de rotura ao rasgo de 119 N.

No geral a gordura sulfatada que conferiu melhor engorduramento ao couro e consequentemente melhores propriedades físico-mecânicas foi o acidic oil, que quando comparado com as restantes, para o mesmo grau de sulfatação, apresenta na maioria dos testes, condições superiores. Esse facto está relacionado com o maior índice de iodo da gordura do AO, 87,8 g iodo/100 g amostra na solução homogeneizada. A reação de sulfatação e sulfitação ocorre na presença de gorduras insaturadas e quanto maior o grau de insaturação, maior I.I, logo maior a probabilidade de obter um maior teor de  $\text{SO}_3$  combinado.

No caso das gorduras sulfitadas o BA 15% (BA SI-15), sem o uso de peróxidos, proporcionou melhores resultados, seguindo-se o AO SI-22.

#### **Sugestões para trabalhos futuros:**

- Avaliar o potencial do resíduo pós extração, como possível fonte para a produção de carvões ativados e possível uso em reatores de pirólise para produção de energia;
- Estudo de novas metodologias para a produção de gorduras sulfitadas e sulfatadas;
- Produção de biodiesel a partir das gorduras extraídas da matéria residual;
- Fazer mais ensaios com vista a encontrar uma proporção ideal entre o peróxido de hidrogénio e o metabissulfito que proporcione uma boa sulfitação.



## Bibliografia

- [1] J. Hu, Z. Xiao, R. Zhou, W. Deng, M. Wang, e S. Ma, «Ecological utilization of leather tannery waste with circular economy model», *J. Clean. Prod.*, vol. 19, n. 2, pp. 221–228, Jan. 2011.
- [2] «Sobre Economia Circular», *Circular Economy Portugal*. [Em linha]. Disponível em: <https://www.circulareconomy.pt/sobre-economia-circular/>. [Acedido: 28-Abr-2019].
- [3] CTIC, «Definição das principais áreas de inovação sectoriais - sector dos curtumes». Out-2010.
- [4] R. D. O'Brien, *Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications, Third Edition*, 3 edition. Boca Raton: CRC Press, 2008.
- [5] S. Reda e P. Carneiro, «Óleos e Gorduras : Aplicações e implicações», *Revista Analytica*, n. 27, pp. 60–67, Fev-2007.
- [6] J. Fogaça, «O que são triglicerídeos? Informações sobre os triglicerídeos», *Brasil Escola*. [Em linha]. Disponível em: <https://brasilecola.uol.com.br/quimica/o-que-sao-triglicerideos.htm>. [Acedido: 22-Set-2019].
- [7] R. Sousa, «Avaliação da Predição de Algoritmos de Treinamento Supervisionado de Redes Neurais Artificiais Aplicado a Qualidade de Biodiesel», Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 83 pp, 2015.
- [8] R. Santos, M. da G. Ribeiro, N. Farinha, A. Barradas, J. A. Neves, e P. Bento, «Estudo da influência de diferentes alimentos sobre características quantitativas e qualitativas da gordura em porcos de raça alentejana», *Rev. Ciênc. Agrár.*, vol. 31, n. 1, pp. 5–16, Jan. 2008.
- [9] «Serviços», *Resiway*. [Em linha]. Disponível em: <https://www.resiway.com/servicos>. [Acedido: 22-Set-2019].
- [10] J. H. G. Veloso, «Análise dos Mecanismos de Gestão do Fluxo de Óleos e Gorduras Alimentares Usados em Portugal», Tese de Mestrado em Engenharia Ambiental, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 100 pp, 2007.
- [11] S. Pereira, «Óleos e Gorduras, curso técnico em química - IFPE». 2012.
- [12] A. Ferreira, «Portugal desperdiça um milhão de toneladas de alimentos por ano», *Diário de Notícias*, 28-Mar-2016. [Em linha]. Disponível em: <https://www.dn.pt/sociedade/interior/portugal-desperdica-um-milhao-de-toneladas-de-alimentos-por-ano-5096745.html>. [Acedido: 28-Set-2019].
- [13] *Being wise with waste: the EU's approach to waste management*, Publications office of the European Union. Luxembourg: Publ. Off. of the European Union, 2010.
- [14] N. Azbar, A. BAYRAM, A. Filibeli, A. Muezzinoglu, F. SENGUL, e A. Özer, «A Review of Waste Management Options in Olive Oil Production», *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. - CRIT REV Env. SCI TECHNOL*, vol. 34, pp. 209–247, Mai. 2004.
- [15] Y. Watanabe *et al.*, «Conversion of acid oil by-produced in vegetable oil refining to biodiesel fuel by immobilized Candida antarctica lipase», *J. Mol. Catal. B Enzym.*, vol. 44, n. 3, pp. 99–105, Mar. 2007.
- [16] «Natural Surfactants Market Global Forecast to 2022», *markets and markets*, Jan-2018. [Em linha]. Disponível em: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/natural-surfactant-market-25221394.html>. [Acedido: 28-Set-2019].
- [17] «Natural Surfactants Market Size, Share | Industry Report, 2024», *Prescient & Strategic intelligence*. [Em linha]. Disponível em: <https://www.psmarketresearch.com/market-analysis/natural-surfactants-market>. [Acedido: 28-Set-2019].

- [18] «Formulation Technologies BASF- Anionic Surfactants», *BASF*. [Em linha]. Disponível em: <http://www.formulation-technologies.basf.com/products/product-groups/anionic-surfactants>. [Acedido: 28-Set-2019].
- [19] A. Michel, «Skin deep: an outline of the structure of different skins and how it influences behaviour in use», em *Why Leather?. The Material and Cultural Dimensions of Leather*, 2014, pp. 23–40.
- [20] A. D. Covington, «Fatliquoring», em *Tanning Chemistry: The Science of Leather*, Royal Society of Chemistry, 2015, pp. 392–420.
- [21] «Arts appliqués rodez», *Pinterest*. [Em linha]. Disponível em: <https://www.pinterest.pt/pin/385831893052682325/>. [Acedido: 28-Set-2019].
- [22] «Il processo di lavorazione della pelle», *Istituto técnico «Enrico Fermi» Pontera (PI)*, 2003. [Em linha]. Disponível em: <http://www.itcgfermi.it/AreaProgettoLavori/pelletteriavaldera/P1CAP1/CAP1.HTM>. [Acedido: 21-Set-2019].
- [23] M. Kite e R. Thomson, Eds., «The nature and properties of leather», em *Conservation of Leather and Related Materials*, 1 edition., Boston: Butterworth-Heinemann, 2005, pp. 1–11.
- [24] R. Reed, «Introduction», em *Science for students of leather technology*, 1966, pp. 1–4.
- [25] «Handheld Automatic Auto Leather Polish Shoes Sofa Belt Bags Clothes DIY Strong Power Convenient», *snglelong*. [Em linha]. Disponível em: <https://sglelong.com/products/handheld-automatic-auto-leather-polish-shoes-sofa-belt-bags-clothes-diy-strong-power-convenient>. [Acedido: 11-Set-2019].
- [26] Arran, «Which Country Produces Most Leather in the World», *Whichcountry.co*, 03-Ago-2017.
- [27] «Estatísticas da Produção Industrial - 2016». Statistics Portugal, 2017.
- [28] A. Marques, G. Guedes, e F. Ferreira, «Leather wastes in the Portuguese footwear industry: new framework according design principles and circular economy», *Procedia Eng.*, vol. 200, pp. 303–308, Jan. 2017.
- [29] J. Pacheco e G. Nogueira, «Guia Técnico Ambiental de Curtumes 2<sup>a</sup>. Edição». CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2015.
- [30] E. A. M. Marafon, «Depilação enzimática-oxidação de peles para curtimento», Tese de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 108 pp, 2012.
- [31] T. C. Thorstensen, «Leather», *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 15. pp. 77–81, 2000.
- [32] «Branco molhado», *Leather Dictionary*. [Em linha]. Disponível em: [https://www.leather-dictionary.com/index.php/Wet\\_white](https://www.leather-dictionary.com/index.php/Wet_white). [Acedido: 29-Set-2019].
- [33] «Processo Produtivo da indústria de curtumes», *Curtumes Aveneda*, 2012. [Em linha]. Disponível em: <http://www.aveneda.com/index.php/pt/fabrico>. [Acedido: 29-Set-2019].
- [34] «Boas práticas para o setor de curtumes». CTIC-AUSTRA, Jun-2015.
- [35] L. M. dos Santos, «Influência das propriedades dos óleos e das variáveis do processo de engraxe na obtenção de couros macios», Tese de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 135 pp, 2006.
- [36] M. Chagas e F. Farias, «Aspectos Qualitativos do Couro de Novilho Orgânica do Pantanal Sul-Mato-Grossense», *Circular Técnica* 33, pp. 1-12, Dez-2005.
- [37] C. Burkhard, «Óleo de soja modificado: Síntese e engraxe em couro», Bacharel em Engenharia Industrial Química, Centro Universitário Feevale, Novo Hamburgo, 89 pp, 2009.
- [38] J. Poré e Cuir, *La Nourriture du cuir : Méthodes et principes*. Société des publications le Cuir, 1974.



- [39] Kirk-Othmer, «Sulfonation and Sulphitation», *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 23, 27 vols. John Wiley & Sons, pp. 74–94.
- [40] M. Barcza, «Sulfonação e/ou Sulfatação».
- [41] E.-S. H. A. Nashy, M. G. Megahed, e M. A. A. EL-Ghaffar, «Preparation of Fat-Liquor Based on Jojoba Oil Under Phase Transfer Catalysis», *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 88, n. 8, pp. 1239–1246.
- [42] O. C. Filho, «Estudo da oxidação do metabissulfito de sódio contido no efluente da cunicultura», UFRN, Rio de Janeiro, 98 pp, 2005.
- [43] A. A. S. Brum, L. Arruda, e M. Bismara, «Métodos de extração e qualidade da fração lipídica de matérias-primas de origem vegetal e animal», *Química Nova*, vol. 32, n. 4, pp. 849–854, 2009.
- [44] J. Rodrigues, «Soxhlet - Laboratório Online - FCIências». [Em linha]. Disponível em: <https://www.fciencias.com/2015/01/15/soxhlet-laboratorio-online/>. [Acedido: 21-Abr-2019].
- [45] J. R. Dean, *Extraction Techniques in Analytical Sciences*. John Wiley & Sons, 2010.
- [46] D. C. Harris, «Cromatografia a Gás», em *Análise Química Quantitativa*, Edição: 8ª., Rio de Janeiro: LTC Editora, 2012, pp. 605–636.
- [47] D. Michaud, «XRF Sample Preparation Methods/Procedure», *Mineral Processing & Metallurgy*, 29-Set-2015.
- [48] «X-Supreme8000 for the determination of ultra-low sulfur in automotive fuels and sulfur in petroleum products». Oxford Instruments Industrial Products Limited, 2012.
- [49] G. Carrasco, «Utilización de diferentes niveles de blanqueante óptico en la fabricación de cuero blanco para calzado deportivo», Tese de Mestrado em Engenharia Pecuária, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba-Ecuador, 124 pp, 2017.
- [50] F. Mancopes, «Influência dos processos de engraxe e acabamento na modificação da estrutura e nas propriedades do couro», Tese de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 120 pp, 2011.
- [51] E. ALDAZ e C. Ortiz, «Implementación de un prototipo mecánico para el descarnado de pieles frescas para curtiembre», Tese de Mestrado em Engenharia Pecuária, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba-Ecuador, 122 pp, 2016.
- [52] I. Bragança, «Produção de óleos e fillers proteicos a partir da raspa tripa da indústria de curtumes», Tese de Mestrado em Engenharia Química, ISEP, Porto, 145 pp, 2010.
- [53] A. Thomas, «Fats and Fatty Oils», *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH, pp. 1–73, 2000.
- [54] «Desgomagem», *Incbio*. [Em linha]. Disponível em: [http://www.incbio.com/pt/tecnologias\\_desgomagem.html](http://www.incbio.com/pt/tecnologias_desgomagem.html). [Acedido: 28-Jul-2019].



## Anexos

- ▶ Anexo A – Procedimentos para a caraterização da gordura
- ▶ Anexo B – Exemplos de cálculo
- ▶ Anexo C – Resultados
- ▶ Anexo D – Ensaaios de recurtume



## Anexo A

### Procedimentos Gerais

- ⇒ A.1. – Determinação do teor de humidade e sólidos totais
- ⇒ A.2. – Teor de matéria mineral
- ⇒ A.3. – Determinação do teor de gordura
- ⇒ A.4. – Determinação do Índice de acidez [Norma NP 903:1987]
- ⇒ A.5. – Determinação do Número de iodo [ISO 3961:1996]
- ⇒ A.6. – Determinação do Índice de saponificação e Ésteres [Norma NP 940:1985]
- ⇒ A.7 – Índice de insaponificação [Norma NP EN ISO 18609:2004]
- ⇒ A.8. – Procedimento para a realização da desgomagem
- ⇒ A.9. – Determinação dos insolúveis em acetona em óleos
- ⇒ A.10. – Modo de operação do GC e análise do cromatograma
  - ⇒ A.10.1 – Determinação do conteúdo em FAME [EN 14103:2008]
  - ⇒ A.10.2 – Determinação do I.I através da análise do cromatograma [EN 14214:2008]
- ⇒ A.11. – Determinação do teor de SO<sub>3</sub> combinado presente na gordura sulfatada



### A.1. – Determinação do teor de humidade e sólidos totais

O teste relativo à determinação do teor de humidade tem como objetivo o cálculo da percentagem de água presente na amostra em teste.

#### **Procedimento:**

Pesa-se num cadinho de porcelana seco e tarado cerca de 5 a 10 g de amostra. Coloca-se a amostra na estufa a  $103 \pm 2^\circ\text{C}$ , durante 2 horas. Após esse período, a amostra estabiliza num exsiccador até à temperatura ambiente. A amostra é pesada, e é inserida novamente na estufa durante 1 hora e repete-se o ciclo até peso constante.

$$\text{Teor de sólidos totais (\%)} = \frac{(A - B)}{(C - B)} * 100$$

$$\text{Teor de humidade (\%)} = 100 - \text{Teor de sólidos totais (\%)}$$

Em que:

- A – Peso da amostra seca mais o peso do cadinho de porcelana (g)
- B – Peso do cadinho (g)
- C – Peso da amostra húmida mais o cadinho (g)

### A.2. – Teor de matéria mineral

#### **Procedimento:**

Pesa-se num cadinho de porcelana calcinado e tarado, cerca de 2 a 5 g de amostra. Coloca-se a amostra na mufla a  $550 \pm 50^\circ\text{C}$ , durante 3 horas. Após esse período, a amostra estabiliza num exsiccador até à temperatura ambiente. A amostra é pesada, e é inserida novamente na mufla durante 30 minutos e repete-se o ciclo até peso constante.

$$\text{Matéria mineral (\%)} = \frac{(D - B)}{(A - B)} * 100$$

Em que:

- A – Peso da amostra seca mais o peso do cadinho de porcelana (g);
- B – Peso do cadinho (g);
- D – Peso das cinzas resultantes da ignição da amostra mais o cadinho (g).

### A.3. – Determinação do teor de gordura

O teor de gordura de um sólido é determinado através de uma extração sólido-líquido, operação na qual um sólido heterogêneo e contendo certos componentes solúveis é posto em contacto com um solvente líquido. Deste contacto resulta a transferência dos componentes solúveis para o líquido. A eficiência do método depende de vários fatores, como por exemplo a natureza do material a ser extraído; a polaridade do solvente; o tamanho das partículas; a humidade da amostra; a velocidade do refluxo e da quantidade relativa de solvente.

#### **Procedimento:**

Inicia-se a montagem do equipamento, constituído por uma manta de aquecimento, balão sobre o qual se insere o Soxhlet e o condensador. Insere-se e pesa-se uma determinada quantidade de amostra no interior do cartucho, previamente tarado, para que não exceda 3/4 da capacidade do cartucho (colocar algodão no topo). Pesa-se rigorosamente o balão a usar, e insere-se uma quantidade suficiente de n-hexano no balão (ponto ebulição 68°C). Coloca-se o cartucho no interior do Soxhlet, liga-se a água do condensador e realiza-se um ensaio de extração de 4 horas (no mínimo). Após realização do ensaio de extração, a solução hexano-gordura é destilada por forma a recuperar o solvente e separar a gordura do mesmo. Coloca-se o balão na estufa a 105°C e posteriormente no exsiccador para arrefecimento. No fim, o conjunto do balão mais gordura é pesado. Repete-se este ciclo até o peso estabilizar.

$$\text{Teor de gordura (base seca)}(\%) = \frac{\text{massa}_{\text{balão+gordura}} - \text{massa}_{\text{balão vazio}}}{\text{massa}_{\text{sólido seco inicial}}}$$

### A.4. – Determinação do Índice de Acidez [Norma NP 903:1987]

O índice de acidez tem como principal objetivo determinar o teor de ácidos gordos livres presentes na amostra a analisar. A determinação deste parâmetro permite avaliar o estado de conservação do óleo, bem como a sua qualidade e pureza. É um dos indicadores principais quando se trata à análise de gorduras. O valor deste índice é definido como o número de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar o ácido livre presente em 1 g de gordura, óleo gordo ou outros. O valor também é expresso como percentagem de ácidos gordos livres calculados como ácido oleico, láurico, ricinoleico e ácido palmítico.



**Procedimento:**

Num frasco Erlenmeyer de 250 mL, pesa-se uma toma de gordura ou óleo, homogeneizada, isenta de água e filtrada. A massa da toma varia consoante a Tabela A.1.

**Tabela A.1.** Relação entre toma para ensaio e o valor do Índice de acidez esperado

Índice de Acidez esperado (mg KOH/g amostra)	Toma para ensaio (±0,0001 g)
< 1	20
1 a 4	10
>4 a 15	2,5
>15	0,5

Dissolve-se esta toma num volume entre 50 a 150 mL da mistura dissolvente. Agita-se, adicionam-se algumas gotas de solução de fenolftaleína e titula-se até ao aparecimento de cor rosada persistente, com solução de hidróxido.

$$I.A \left( \frac{\text{mg KOH}}{\text{g amostra}} \right) = \frac{56,11 * C_{KOH} * V_{KOH}}{m_{amostra}}$$

$$\% \text{ de acidez} = \frac{I.A * MM_{C_{16}H_{32}O_2}}{MM_{KOH} * 10}$$

Em que:

- m – Massa de toma da gordura ou óleo (g);
- V – Volume da solução alcalina (KOH) gasta na titulação (mL);
- $MM_{C_{16}H_{32}O_2}$  – Massa molar do ácido oleico (g/mol).

**A.5. – Determinação do Número de Iodo [ISO 3961:1996]**

O índice de iodo é um parâmetro muito importante quando se pretende analisar o nível de insaturações presentes numa gordura. Para a sua determinação recorreu-se à presente norma, e o resultado apresentado diz respeito à massa de iodo (em gramas) necessária para saturar os ácidos gordos não saturados presentes em cem gramas de gordura neutra.

**Procedimento:**

Num frasco Erlenmeyer de 250 mL, pesa-se uma toma de gordura ou óleo homogeneizada. A massa da toma varia consoante a Tabela A.2:

**Tabela A.2.** Relação entre o número de iodo esperado, a toma para ensaio e o volume de solvente

Número de iodo esperado (g/100g)	Toma para ensaio ( $\pm 0,0001$ g)	Volume de Solvente (mL)
<1,5	15	25
1,5 a 2,5	10	25
2,5 a 5	3	20
5 a 20	1	20
20 a 50	0,4	20
50 a 100	0,2	20
100 a 150	0,13	20
150 a 200	0,10	20

A toma é dissolvida por uma mistura de solventes constituída por volumes iguais de ciclohexano e ácido acético glacial, cuja soma deve corresponder ao apresentado na Tabela A.5.1. Adiciona-se 25,00 mL de reagente de Wijs. Agita-se suavemente e tapa-se o matraz e coloca-se no escuro durante 1 hora. Prepara-se um branco de igual forma, omitindo a amostra.

No fim do tempo de reação, adiciona-se 20 mL de iodeto de potássio e 150 de água desmineralizada. Titula-se com solução padrão de tiosulfato de sódio até que a coloração castanha/amarelada fique amarelo palha. Adiciona-se algumas gotas de solução de amido, que muda a cor da solução para azul escura, e continua-se a titular até que a cor desapareça por completo.

$$n^{\circ} \text{ de iodo } \left( \frac{\text{g Iodo}}{100 \text{ g amostra}} \right) = \frac{12,69 * C_{Na_2S_2O_3} * (V_{branco} - V_{amostra})}{m_{amostra}}$$

Em que:

- $C_{Na_2S_2O_3}$  – Concentração exata de tiosulfato de sódio (mol/L);
- $V_{branco}$  – Volume da solução padrão de tiosulfato de sódio gasto na titulação do branco (mL);
- $V_{amostra}$  – Volume da solução padrão de tiosulfato de sódio gasto na titulação da amostra (mL);
- $m_{amostra}$  – Massa da tona da gordura ou óleo (g).

**A.6. – Determinação do índice de saponificação e ésteres [Norma NP 940:1985]**

O valor da saponificação é a quantidade de base (neste caso mg de hidróxido de potássio) necessária para saponificar uma quantidade definida de gordura ou óleo. Como todos os ácidos gordos conectam-se com uma molécula de hidróxido de potássio, o valor de saponificação é indiretamente uma medida para o peso molecular médio dos triglicéridos de uma gordura.

**Procedimento:**

Num balão de vidro resistente a alcalis, de 250 mL, pesa-se 2,0000 g de amostra de gordura ou de óleo, homogeneizada, isenta de água e filtrada. Adiciona-se 25,00 mL de solução alcoólica 0.5 mol/L hidróxido de potássio, medidos com pipeta e algumas esferas de vidro. Adapta-se o condensador de refluxo e saponifica-se as gorduras mantendo em ebulição. Realizada a saponificação durante 1 hora. Após esse período, desmonta-se o condensador, adicionam-se 4 a 5 gotas de solução de fenolftaleína e, sem deixar arrefecer muito o líquido, titula-se com ácido clorídrico 0,5 mol/L.

De igual modo, como na amostra, executa-se um ensaio sem gordura ou óleo (ensaio em branco). O volume de ácido clorídrico gasto neste ensaio deve ser de  $25.0 \pm 0.3$  mL.

Caso contrário, deve ser acertada novamente a solução alcoólica de hidróxido de potássio e repetida a determinação.

$$I.S \left( \frac{\text{mg KOH}}{\text{g amostra}} \right) = \frac{C_{HCl} * MM_{KOH} * (V_{branco} - V_{amostra})}{m_{amostra}}$$

## A.7 – Índice de Insaponificação [Norma NP EN ISO 18609:2004]

A matéria insaponificável consiste naquelas substâncias que após uma hidrólise alcalina (saponificação) são pouco solúveis em solução aquosa, mas solúveis em soluções orgânicas. Estas substâncias são solúveis em gorduras e óleos. Consistem em todos os componentes não hidrolisáveis, como por exemplo por exemplo, álcoois alifáticos superiores, esteróis, pigmentos e hidrocarbonetos. Em geral menos de 2% do conteúdo do óleo é insaponificável.

### **Procedimento:**

Num balão de vidro resistente a alcalis, de 250 mL, pesa-se cerca de  $5 \pm 0,01$  g de amostra de gordura ou de óleo, homogeneizada.

Inicia-se a etapa de saponificação, no qual se adiciona 50,00 mL de solução alcoólica 1 mol/L de KOH e algumas esferas de vidro. Adapta-se o condensador de refluxo ao balão e deixa-se ferver, suavemente, durante 1 hora. No término desse período, desliga-se o aquecimento e junta-se 50 mL de água desmineralizada através do topo do condensador e agita-se.

Inicia-se a etapa de insaponificação, na qual após ocorrer o arrefecimento da solução, transfere-se a mesma para uma ampola de decantação de 250 mL. Lava-se várias vezes o balão e as esferas de vidro com hexano, 50 mL no total e transfere-se as lavagens para a ampola. Agita-se vigorosamente durante 1 minuto, tendo o cuidado de rolar bem a ampola e aliviar regularmente a pressão. Deixa-se repousar até que ocorra a separação completa das duas fases. Após esse período escorre-se a fase inferior o melhor possível para uma segunda ampola. Caso se forme uma emulsão desfazê-la por adição de pequenas quantidades de etanol ou de solução concentrada de KOH.

Extrai-se mais duas vezes a solução aquosa de sabões, de cada vez de forma semelhante com 100 mL de éter etílico. Junta-se os extratos etéreos numa ampola de decantação.

Segue-se a etapa de lavagem dos extratos etéreos, na qual se deve lavar três vezes os extratos de hexano combinados com porções de 25 mL da solução de etanol a 10 %, agitando vigorosamente e eliminando a solução aquosa etanólica após cada lavagem. Continuar a lavar com solução de etanol até que, após adição de uma gota da solução de fenolftaleína, as lavagens não apresentam coloração rosa.

Posto isto, transfere-se a solução de hexano para o balão de 250 mL, previamente seco em estufa a  $103 \pm 2^\circ\text{C}$  e depois de arrefecido em exsiccador e pesado. Realiza-se uma destilação simples e realizam-se ciclos de secagem de 15 minutos seguidos de uma etapa de estabilizam

no exsiccador e repete-se este ciclo até peso que a perda de massa entre duas pesagens sucessivas seja inferior a 1,5 mg.

Segue-se a etapa de correção de ácidos gordos livres, na qual se dissolve 4 mL de hexano e em seguida 20 mL de etanol (previamente neutralizado até coloração rosa pálida).

Titula-se com solução etanólica padrão de KOH (0,1 mol/L) até atingir a mesma coloração final. Prepara-se também um ensaio em branco se omitindo a amostra.

$$\text{Índice de Insaponificação (\%)} = \frac{100 * (m_1 - m_2 - m_3)}{m_0}$$

- $m_0$  – Massa da toma da amostra (g);
- $m_1$  – Massa do resíduo seco (g);
- $m_2$  – Massa do resíduo seco obtido com o ensaio em branco (g);
- $m_3$  – Massa dos ácidos gordos livres, se presentes, que igualam  $0,28 * V * C$ ;
- $V$  – Volume da solução etanólica de KOH usada na titulação do resíduo (mL);
- $C$  – Concentração exata da solução etanólica de KOH usada na titulação (mol/L).

#### A.8. – Procedimento para a realização da desgomagem

A desgomagem é a primeira etapa no processo de refinação de óleo e de gordura. Nesta etapa as gomas (fosfolípidos) que são insolúveis no óleo, são hidratadas e removidas, assim como alguns metais e outros contaminantes.

##### **Procedimento:**

Aquece-se 200 mL de óleo até aos 65°C e adiciona-se 1% de ácido fosfórico a 85 %. Agita-se a mistura obtida durante 5 minutos a 500 rpm, mantendo-se a temperatura. Após esse período, adiciona-se 2 mL de água destilada a 65 °C e agita-se a mistura durante 30 minutos a 500 rpm, mantendo-se a temperatura. Verte-se o conteúdo para tubos de centrifugação e centrifuga-se a amostra a 1700 rpm durante 2 minutos. Extrai-se a fração do óleo e caracteriza-se.

### A.9. – Determinação dos insolúveis em acetona em óleos

#### **Procedimento:**

Aquece-se a amostra a 50°C e homogeneiza-se a solução obtida. Adiciona-se 5±0,1 g de amostra num matraz de 250 mL ao qual se adiciona 20 g de acetona. Agita-se vigorosamente durante 15 segundos e transfere-se o conteúdo para um tubo de centrífuga de 10 ou 15 mL. Coloca-se o tubo a centrifugar durante 2 minutos a 1700 rpm. No término do processo mede-se o volume ocupado pelos sedimentos.

$$\text{Insolúveis em acetona (\%)} = \frac{\text{Volume de sedimentos (mL)}}{\text{Volume de amostra (mL)}} * 100$$

### A.10. Modo de operação do GC e análise do cromatograma

Pesa-se numa ampola com capacidade para 10 mL, 100 mg da amostra e adiciona-se 2 cm<sup>3</sup> de heptadecanoato de metilo (10 mg/cm<sup>3</sup>) com uma pipeta (padrão interno). Liga-se o equipamento cromatográfico (DC-GC-100; coluna capilar TRB-WAX) e ajusta-se a temperatura do forno para 195°C (que no término da análise será de 250 °C), a temperatura do detetor e injetor para 250°C. Ajusta-se a pressão dos gases: o Ar a 1,07 bar, o gás de arraste He a 0,9 bar e H<sub>2</sub> a 0,7 bar. Baixar gradualmente a pressão do H<sub>2</sub> para 0,54 bar. Verte-se a solução preparada inicialmente para um frasco cromatográfico com a respetiva tampa e com o auxílio do injetor automático, a amostra é injetada na coluna cromatográfica. Inicia-se a análise e os dados começam a ser recolhidos na forma de um cromatograma. O processo termina quando a temperatura do forno atingir os 250°C.

### A.10.1 – Determinação do conteúdo em FAME [EN 14103:2008]

Da análise do cromatograma obtém-se o conteúdo de ésteres metílicos de ácidos gordos livres (FAME) presente na amostra.

$$\text{Conteúdo em FAME (\%)} = \frac{(\Sigma A - A_{PI})}{A_{PI} * m_{amostra}} * C_{PI} * V_{PI}$$

Em que:

- $\Sigma A$  – A soma da área dos picos desde o pico do C12 até ao pico do C24;
- $A_{PI}$  – Área correspondente ao pico do heptadecanoato de metilo;
- $C_{PI}$  – Concentração mássica da solução de heptadecanoato de metilo (mg/cm<sup>3</sup>);
- $V_{PI}$  – Volume adicionado da solução de heptadecanoato de metilo (cm<sup>3</sup>);

$m_{amostra}$  – Massa da amostra (mg).

### A.10.2 – Determinação do Índice de Iodo através da análise do cromatograma [EN 14214:2008]

Da análise do cromatograma também é possível obter o valor do número de Iodo a partir da percentagem de ésteres de ácidos gordos.

**Tabela A.3.** Fatores de conversão dos ésteres metílicos (EN 14214: 2008)

Ésteres metílicos dos seguintes ácidos gordos	Fator
Ácido Palmitoleico C16:1	0,95
Ácido Oleico C18:1	0,86
Ácido Linoleico C18:2	1,732
Ácido Linolénico C18:3	2,616
Ácido Gadoleico C20:1	0,785
Ácido Erúcico C22:1	0,723
Outros	0

Obtém-se esse valor através da multiplicação dos fatores, presentes na Tabela A.3, pela percentagem mássica do éster metílico correspondente.

$$\begin{aligned}
 n^{\circ} \text{ Iodo} & \left( \frac{g \text{ I}_2}{100 g \text{ amostra}} \right) \\
 & = (\% \text{ ac. palmitoleico} * 0,950) + (\% \text{ ac. oleico} * 0,86) \\
 & + (\% \text{ ac. linoleico} * 1,732) + (\text{ac. linolénico} * 2,616) \\
 & + (\text{ac. gadoleico} * 0,785) + (\text{ac. erúcico} * 0,723)
 \end{aligned}$$

### A.11. Determinação do teor de SO<sub>3</sub> combinado presente na gordura sulfatada

O SO<sub>3</sub> é um parâmetro de caracterização dos óleos que nos indica qual o seu grau de sulfatação/sulfonação.

#### **Procedimento:**

Pesa-se de uma forma rigorosa, cerca de 0,4 g para um balão volumétrico de 1 L. Preenche-se o volume com água destilada e agita-se até que a gordura esteja totalmente dissolvida. Em seguida, pipeta-se 10 mL dessa solução para uma proveta de 100 mL com tampa. Adiciona-se 15 mL de clorofórmio, 25 mL de indicador azul-de-metileno e 0,0025 mL da solução titulante. Agita-se vigorosamente, deixa-se repousar de forma a haver separação de fases. Numa bureta de 25 mL coloca-se com cuidado a solução titulante de Cetyltrimetgylammonium Bromide 0,0025 mol/L. Continua-se a titular até que as duas fases apresentem a mesma cor.

$$SO_3 \text{ combinado} = T * \frac{2}{W}$$

- T – Volume de titulante gasto no ensaio da amostra (mL)
- W – Massa de gordura utilizada (g)



## Anexo B

### Exemplos de cálculo

Os dados obtidos na caracterização do bagaço de azeitona e a sua gordura (ensaio 1), presentes no Anexo C 1, são usados neste Anexo como exemplos de cálculo. No exemplo de cálculo para o conteúdo em FAME e estimativa do I.I a partir do cromatograma, usou-se os dados obtidos na amostra do acidic oil fase superior.

### Determinação do teor de humidade e sólidos totais

A = 47,3622 g (Peso da amostra seca mais o peso do cadinho de porcelana)

B = 41,8954 g (Peso do cadinho)

C = 48,0484 g (Peso da amostra húmida mais o cadinho)

$$\text{Teor de sólidos totais (\%)} = \frac{(47,3633 - 41,8954)}{(48,0484 - 41,8954)} * 100 = 88,85 \%$$

$$\text{Teor de humidade (\%)} = 100 - 88,85 = 11,15 \%$$

### Teor de matéria mineral

A = 47,3622 (Peso da amostra seca mais o peso do cadinho de porcelana)

B = 41,8954 (Peso do cadinho)

D = 42,0015 (Peso das cinzas resultantes da ignição da amostra mais o cadinho)

$$\text{Matéria mineral(\%)} = \frac{(42,0015 - 41,8954)}{(47,3622 - 41,8954)} * 100 = 1,94 \%$$

### Determinação do teor de gordura

$massa_{\text{sólido seco inicial}} = 12,1254 \text{ g}$

$massa_{\text{balão vazio}} = 125,0812 \text{ g}$

$massa_{\text{balão+gordura}} = 126,1697 \text{ g}$

$$\text{Teor de gordura (b.s)(\%)} = \frac{126,1697 - 125,0812}{12,1254} * 100 = 8,98 \%$$

Índice de acidez da gordura [Norma NP 903:1987]

$$C_{KOH} = 0,0967 \text{ mol/L}$$

$$V_{KOH} = 12,0 \text{ mL}$$

$$m_{amostra} = 0,4805 \text{ g}$$

$$MM_{C_{16}H_{32}O_2} = 282,47 \text{ g/mol}$$

$$MM_{KOH} = 56,11 \text{ g/mol}$$

$$I.A \left( \frac{\text{mg KOH}}{\text{g amostra}} \right) = \frac{56,11 * 0,0967 * 12,0}{0,4805} = 135,5 \text{ mg KOH /g amostra}$$

$$I.A_{\text{médio}} \left( \frac{\text{mg KOH}}{\text{g amostra}} \right) = 139,6 \text{ mg KOH /g amostra}$$

$$\% \text{ de acidez} \\ (\text{expresso em ácido oleico}) = \frac{139,6 * 282,47}{56,11 * 10} = 70,3 \%$$

Número de Iodo [ISO 3961:1996]

$$C_{Na_2S_2O_3} = 0,1012 \text{ mol/L}$$

$$V_{branco} = 49,4 \text{ mL}$$

$$V_{amostra} = 36,9 \text{ mL}$$

$$m_{amostra} = 0,2024 \text{ g}$$

$$I.Iodo \left( \frac{\text{g Iodo}}{100 \text{ g amostra}} \right) = \frac{12,69 * 0,1012 * (49,4 - 36,9)}{0,2024} = 79,3 \frac{\text{g Iodo}}{100 \text{ g amostra}}$$

Índice de Saponificação e Ésteres [Norma NP 940:1985]

$$C_{HCl} = 0,4787 \text{ mol/L}$$

$$MM_{KOH} = 56,11 \text{ g/mol}$$

$$V_{branco} = 25,0 \text{ mL}$$

$$V_{amostra} = 13,55 \text{ mL}$$

$$m_{amostra} = 2,0002 \text{ g}$$

$$I.S \left( \frac{\text{mg KOH}}{\text{g amostra}} \right) = \frac{0,4787 * 56,11 (25 - 13,55)}{2,0002} = 153,7 \frac{\text{mg KOH}}{\text{g amostra}}$$

### Índice de Insaponificação [Norma NP EN ISO 18609:2004]

$m_0 = 5,0105 \text{ g}$  (Massa da toma da amostra)

$m_1 = 0,2416 \text{ g}$  (Massa do resíduo seco)

$m_2 = 0,0050 \text{ g}$  (Massa do resíduo seco obtido com o ensaio em branco)

$m_3 = 0,0066 \text{ g}$  (Massa dos ácidos gordos livres, se presentes, que igualam  $0,28 * V * C$ )

$V = 0,2 \text{ mL}$

$C = 0,1170 \text{ mol/L}$

$$I. \text{Insaponificação (\%)} = \frac{100 * (0,2416 - 0,0050 - 0,0066)}{5,0105} = 4,59 \%$$

### Determinação dos insolúveis em acetona em óleos

- Exemplo de cálculo AO fase superior sem desgomagem. (C.1.8)

Volume de sedimentos = 0,25 mL

Volume de amostra = 12,2 mL

$$\text{Insolúveis em acetona (\%)} = \frac{0,25}{12,2} * 100 = 2,05 \%$$

### Conteúdo em FAME [EN 14103:2008]

- Exemplo de cálculo AO fase superior (Anexo C.4).

$\Sigma A = 234621$

$A_{PI} = 39079$

$C_{PI} = 9,954 \text{ mg/cm}^3$

$m_{amostra} = 109,7 \text{ g}$

$V_{PI} = 2 \text{ cm}^3$

$$\text{Conteúdo em FAME (\%)} = \frac{(234621 - 39079)}{39079 * 109,7} * 9,954 * 2 * 100 = 90,8 \%$$

Estimativa do índice de Iodo através do cromatograma [EN 14214:2008]

Este exemplo de cálculo teve como base os dados obtidos para o AO fase superior sobre a distribuição percentual dos vários ésteres metílicos presentes na amostra (Tabela 5.6).

Tabela B.1. Exemplo de cálculo para o índice de iodo a partir do perfil de ésteres metílicos da gordura dos torresmos

Ésteres metílicos dos seguintes ácidos gordos	Percentagem % (m/m)	Fator	Contribuição
Acido Palmitoleico C16:1	1,9	0,95	1,8
Acido Oleico C18:1	42,0	0,86	36,2
Acido Linoleico C18:2	25,8	1,732	44,7
Ácido Linolénico C18:3	1,7	2,616	4,6
Ácido Gadoleico C20:1	0,6	0,785	0,5
Ácido Erúcico C22:1	0,6	0,723	0,4
Outros	27,4	0	0
		Cálculo do Índice de Iodo	88,2

Determinar o teor de SO<sub>3</sub> combinado do óleo sulfatado

- Cálculos baseados no BA SA-20 cujos valores podem ser consultados na tabela C.21.

$$T = 0,67$$

$$W = 0,4017 \text{ g}$$

$$SO_3 \text{ combinado} = 0,67 * \frac{2}{0,4017} = 3,34 \%$$



## Anexo C

### Resultados

- ⇒ C.1. Caracterização do BA, AO e Torr
  - ⇒ C.1.1. Teor de humidade
  - ⇒ C.1.2. Teor de matéria mineral
  - ⇒ C.1.3. Teor de gordura
  - ⇒ C.1.4. Índice de acidez
  - ⇒ C.1.5. Índice de iodo
  - ⇒ C.1.6. Índice de saponificação
  - ⇒ C.1.7. Índice de insaponificação
  - ⇒ C.1.8. Insolúveis em acetona
- ⇒ C.2. Caracterização das gorduras sulfatadas
- ⇒ C.3. Caracterização das gorduras sulfitadas
- ⇒ C.4. Cromatogramas obtidos para a determinação do perfil de ésteres
  - ⇒ C.4.1. Análise do perfil de ésteres relativo ao AO-fi
  - ⇒ C.4.2. Análise do perfil de ésteres relativo ao AO-fs
  - ⇒ C.4.3. Análise do perfil de ésteres relativo ao Torr





## C.1. – Caracterização do BA, AO e Torr

As três matérias-primas (bagaço de azeito, torresmo e acidic oil) foram caracterizadas mediante o seu teor de humidade, matéria mineral e teor de gordura (exceto o acidic oil). As gorduras extraídas do bagaço de azeito e do torresmo e a gordura do acidic oil foram analisadas com o objetivo de obter o valor do índice de acidez, iodo, saponificação e insaponificação de cada uma.

### • C.1.1. Teor de humidade

**Tabela C.1.** Resultados obtidos na determinação da humidade do bagaço de azeitona

	Ensaio		
	1	2	3
Tara do cadinho (g)	41,8954	28,4318	40,1834
Massa amostra + cadinho (g)	48,0484	33,4556	44,4033
Massa amostra seca + cadinho (g)	47,3622	32,9024	43,9270
Teor de sólidos totais (%)	88,85	88,99	88,71
Teor de humidade (%)	11,15	11,01	11,29
Teor de humidade média (%)	11,1503		

**Tabela C.2.** Resultados obtidos na determinação da humidade dos torresmos

	Ensaio		
	1	2	3
Peso do cadinho (g)	30,9649	32,9423	40,1839
Massa amostra + cadinho (g)	35,9938	37,968	45,6436
Massa amostra seca + cadinho (g)	35,7279	37,7114	45,3484
Teor de sólidos totais (%)	94,71	94,89	94,59
Teor de humidade (%)	5,29	5,11	5,41
Teor de humidade média (%)	5,27		

**Tabela C.3.** Resultados obtidos na determinação da humidade do acidic oil

	Ensaio		
	1	2	3
Peso do cadinho (g)	41,4253	29,1501	38,5181
Massa amostra húmida + cadinho (g)	46,4529	34,2481	43,5949
Massa amostra seca + cadinho (g)	46,2951	34,0994	43,4553
Teor de sólidos totais (%)	96,86	97,08	97,25
Teor de humidade (%)	3,14	2,92	2,75
Teor de humidade média (%)	2,94		

### • C.1.2. Teor de matéria mineral

**Tabela C.4.** Resultados obtidos na determinação do teor de matéria mineral do bagaço de azeitona

	Ensaio		
	1	2	3
Massa do cadinho (g)	41,8954	28,4318	40,1834
Massa da amostra seca + cadinho (g)	47,3622	32,9024	43,927
Massa do cadinho + cinzas (g)	42,0015	28,5308	40,2689
Teor de matéria mineral (%)	1,94	2,21	2,28
Teor de mat. mineral média (%)	2,15		

**Tabela C.5.** Resultados obtidos na determinação do teor de matéria mineral dos torresmos

	Ensaio		
	1	2	3
Massa do cadinho (g)	30,9649	32,9423	40,1839
Massa da amostra seca + cadinho (g)	35,7279	37,7114	45,3484
Massa do cadinho + cinzas (g)	31,1524	33,1416	40,3886
Teor de matéria mineral (%)	3,94	4,18	3,96
Teor de mat. mineral médio (%)	4,03		

**Tabela C.6.** Resultados obtidos na determinação do teor de matéria mineral do acidic oil

	Ensaio		
	1	2	3
Massa do cadinho (g)	41,4253	29,1501	38,5181
Massa da amostra seca + cadinho (g)	46,2951	34,0994	43,4553
Massa do cadinho + cinzas (g)	41,4334	29,1583	38,5257
Teor de matéria mineral (%)	0,17	0,17	0,15
Teor de mat. mineral médio (%)	0,16		

### • C.1.3. Teor de gordura

**Tabela C.7.** Resultados obtidos na determinação do teor de gordura do bagaço de azeitona

	Ensaio		
	1	2	3
Massa de sólido seco inicial	12,1254	10,9182	10,9690
Massa do balão vazio	125,0812	114,6089	125,0826
Massa do balão + gordura	126,1697	115,8684	126,2070
Teor de gordura (b.s) (%)	8,98	11,54	10,25
Teor médio de gordura (b.s) (%)	10,25		

**Tabela C.8.** Resultados obtidos na determinação do teor de gordura dos torresmos

	Ensaio		
	1	2	3
Massa de sólido seco inicial	17,8277	22,9335	22,6002
Massa do balão vazio	118,7027	114,6117	115,2115
Massa do balão + gordura	127,0010	125,9755	126,0707
Teor de gordura (b.s) (%)	46,55	49,55	48,05
Teor médio de gordura (b.s) (%)	48,05		

#### • C.1.4. Índice de acidez

**Tabela C.9.** Resultados obtidos na determinação do índice de acidez da gordura do bagaço de azeitona

	Ensaio		
	1	2	3
Massa de toma de gordura (g)	0,4805	0,501	0,4907
Volume de KOH [0,0967 M] (mL)	12,0	13,0	12,9
Índice de acidez (mg KOH/g amostra)	135,5	140,8	142,6
I.A médio (mg KOH/g amostra)	139,6		
% de acidez (expresso em ácido oleico)	70,3		

**Tabela C.10.** Resultados obtidos na determinação do índice de acidez da gordura dos torresmos

	Ensaio		
	1	2	3
Massa de toma de gordura (g)	10,1788	10,0888	9,9655
Volume de KOH [0,1162 M] (mL)	8,0	7,8	8,2
Índice de acidez (mg KOH/g amostra)	5,1	5,0	5,4
I.A médio (mg KOH/g amostra)	5,2		
% de acidez (expresso em ácido oleico)	2,6		

**Tabela C.11.** Resultados obtidos na determinação do índice de acidez do acidic oil

	Ensaio		
	1	2	3
Massa de toma de gordura (g)	0,4980	0,5011	0,4952
Volume de KOH [0,1106 M] (mL)	12,6	12,3	12,3
Índice de acidez (mg KOH/g amostra)	157,0	152,3	153,5
I.A médio (mg KOH/g amostra)	154,3		
% de acidez (expresso em ácido oleico)	77,7		

### • C.1.5. Índice de iodo

**Tabela C.12.** Resultados obtidos na determinação do índice de iodo da gordura do bagaço de azeitona

		Ensaio		
		1	2	3
Massa de toma de gordura (g)		0,2024	0,1986	0,1997
Volume de tiosulfato de sódio (mL) [0,1012 M]	Branco	49,35		
	Amostra	36,9	37,4	36,8
Índice de iodo (g Iodo/100 g amostra)		79,0	77,3	80,7
I.I (médio) (g Iodo/100 g amostra)		79,0		

**Tabela C.13.** Resultados obtidos na determinação do índice de iodo da gordura do bagaço de azeitona

		Ensaio		
		1	2	3
Massa de toma de gordura (g)		0,2085	0,2109	0,2127
Volume de tiosulfato de sódio (mL) [0,1007 M]	Branco	47,1		
	Amostra	35,6	35,9	35,8
Índice de iodo (g Iodo/100 g amostra)		70,5	67,9	67,9
I.I (médio) (g Iodo/100 g amostra)		68,7		

**Tabela C.14.** Resultados obtidos na determinação do índice de iodo do acidic oil

		Ensaio		
		1	2	3
Massa de toma de gordura (g)		0,2082	0,1972	0,201
Volume de tiosulfato de sódio (mL) [0,1007 M]	Branco	47,6		
	Amostra	33,4	34,15	33,6
Índice de iodo (g Iodo/100 g amostra)		87,2	87,2	89,0
I.I (médio) (g Iodo/100 g amostra)		87,8		

### • C.1.6. Índice de saponificação

**Tabela C.15.** Resultados obtidos na determinação do índice de saponificação da gordura do bagaço de azeitona

		Ensaio		
		1	2	3
Massa de toma de gordura (g)		2,0002	2,0005	2,001
Volume de HCl (mL) [0,4787 M]	Branco	25,0		
	Amostra	13,55	13,6	13,6
Índice de saponificação (mg KOH/g amostra)		153,7	153,1	153,0
I.S (médio) (mg KOH/g amostra)		153,3		

**Tabela C.16.** Resultados obtidos na determinação do índice de saponificação da gordura do torresmo

		Ensaio		
		1	2	3
Massa de toma de gordura (g)		2,0009	1,9989	2,0029
Volume de HCl (mL) [0,4787 M]	Branco	25,0		
	Amostra	12,7	12,6	12,7
Índice de saponificação (mg KOH/g amostra)		165,1	166,6	164,9
I.S (médio) (mg KOH/g amostra)		165,5		

**Tabela C.17.** Resultados obtidos na determinação do índice de saponificação do acidic oil

		Ensaio		
		1	2	3
Massa de toma de gordura (g)		1,9999	2,0012	2,0003
Volume de HCl (mL) [0,4787 M]	Branco	25,0		
	Amostra	11,9	12	11,8
Índice de saponificação (mg KOH/g amostra)		175,9	174,5	177,2
I.S (médio) (mg KOH/g amostra)		175,9		

### • C.1.7. Índice de insaponificação

**Tabela C.18.** Resultados obtidos na determinação do índice de insaponificação da gordura do bagaço de azeitona

		Ensaio	
		1	2
Massa de toma de gordura (g)		5,0105	4,9971
Massa do resíduo seco (g)		0,2416	0,2418
Massa do resíduo seco no ensaio em branco (g)		0,005	
Massa dos ácidos gordos livres (g)		0,0066	0,0098
Índice de Insaponificação (%)		4,59	4,54
Índice de Insaponificação médio (%)		4,57	

**Tabela C.19.** Resultados obtidos na determinação do índice de insaponificação da gordura do torresmo

		Ensaio	
		1	2
Massa de toma de gordura (g)		5,0087	5,0132
Massa do resíduo seco (g)		0,0303	0,0344
Massa do resíduo seco no ensaio em branco (g)		0,005	
Massa dos ácidos gordos livres (g)		0,0066	0,0131
Índice de Insaponificação (%)		0,37	0,33
Índice de Insaponificação médio (%)		0,35	

**Tabela C.20.** Resultados obtidos na determinação do índice de insaponificação do acidic oil

	Ensaio	
	1	2
Massa de toma de gordura (g)	5,0076	5,0067
Massa do resíduo seco (g)	0,0522	0,0505
Massa do resíduo seco no ensaio em branco (g)	0,005	
Massa dos ácidos gordos livres (g)	0,0033	0,0033
Índice de Insaponificação (%)	0,88	0,84
Índice de Insaponificação médio (%)	0,86	

• C.1.8. Insolúveis em acetona

**Tabela C.21.** Resultados obtidos na determinação dos insolúveis em acetona e percentagem de remoção

Amostra		Volume de sedimentos	Volumes de amostra	Insolúveis em acetona	Percentagem de remoção
		(cm <sup>3</sup> )	(cm <sup>3</sup> )	(%)	(%)
AO cima	Sem desgomagem	0,25	12,2	2,049	91,9
	Com desgomagem	0,02	12	0,167	
AO baixo	Sem desgomagem	0,25	13	1,923	80,7
	Com desgomagem	0,05	13,5	0,370	

## C.2. Caracterização das gorduras sulfatadas

**Tabela C.22.** Resultados obtidos na determinação do teor de SO<sub>3</sub> combinado das gorduras sulfatado

Gordura	Nome da gordura sulfatada	Grau de sulfatação	T	W	SO <sub>3</sub> combinado
		$\left(\frac{mL\ AS}{100\ g\ gordura}\right)$	(g)	(mL)	(%)
BA	BA SA-20	20	0,67	0,4017	3,34
Torr	Torr SA-10	10	0,22	0,3973	1,11
	Torr SA-20	20	0,71	0,3950	3,59
AO	AO SA-10	10	0,24	0,3973	1,21
	AO SA-10	20	0,88	0,4017	4,38

**Tabela C.23.** Resultados obtidos na determinação do índice de acidiz das gorduras sulfatadas

Gordura	Nome da gordura sulfatada	Grau de sulfatação	Massa de toma de gordura	Volume de KOH [0,1171 mol/L]	Índice de iodo
		$\left(\frac{mL\ AS}{100\ g\ gordura}\right)$	(g)	(mL)	$\left(\frac{mg\ KOH}{g\ amostra}\right)$
BA	BA SA-20	20	0,527	1,75	10,9
Torr	Torr SA-10	10	2,060	9,2	24,8
	Torr SA-20	20	2,2901	12,3	19,6
AO	AO SA-10	10	0,504	2,4	18,6
	AO SA-10	20	0,5402	2,8	16,1

\* AS – Ácido sulfúrico 98 %

**Tabela C.24.** Resultados obtidos na determinação do índice de iodo das gorduras sulfatadas

Gordura	Nome da gordura sulfatada	Grau de sulfatação	Massa de toma de gordura	Volume de tiosulfato de sódio [0,1012 mol/L]		Índice de iodo
		$\left(\frac{mL\ AS}{100\ g\ gordura}\right)$	(g)	Branco	Amostra	
				(mL)	(mL)	$\left(\frac{g\ I_2}{100\ g\ amostra}\right)$
BA	BA SA-20	20	0,3216	48,2	45,5	10,9
Torr	Torr SA-10	10	0,3650		41,1	24,8
	Torr SA-20	20	0,3594		42,7	19,6
AO	AO SA-10	10	0,3380		43,3	18,6
	AO SA-10	20	0,3682		43,6	16,1

### C.3. Caracterização das gorduras sulfatadas

Tabela C.25. Resultados obtidos na determinação do índice de iodo das gorduras sulfatadas sem o uso de peróxido de hidrogénio

Gordura	Nome da Gordura Sulfitada	Grau de sulfitação	Massa de toma de gordura	Volume de tiossulfato de sódio [0,1012 mol/L]		Índice de iodo
		$\left(\frac{g\ MS^*}{100\ g\ gordura}\right)$	(g)	Branco	Amostra	$\left(\frac{g\ I_2}{100\ g\ amostra}\right)$
				(mL)	(mL)	
AO	AO SI-5	5	0,3937	49,35	25,85	76,7
	AO SI-15	15	0,3987		27,05	71,8
	AO SI-22	22	0,4053		27,65	68,8
Torr	Torr SI-5	5	0,3998		28,35	67,5
	Torr SI-15	15	0,4019		29,36	63,9
BA	BA SI-5	5	0,4014		26,23	74,0
	BA SI-15	15	0,4003		29,3	64,2

\* MB – Metabissulfito de sódio

### C.4. Cromatogramas obtidos para a determinação do perfil de ésteres

Cada amostra estudada no cromatógrafo foi analisada em duplicado, com o padrão interno de heptadecanoato de metilo (de forma a obter posteriormente o teor em FAME) e como o padrão interno heptano. Os ensaios realizados com o padrão interno heptano tiveram como objetivo verificar a presença ésteres no pico do heptadecanoato de metilo, inerentes à amostra, que de outro modo seriam desprezados.

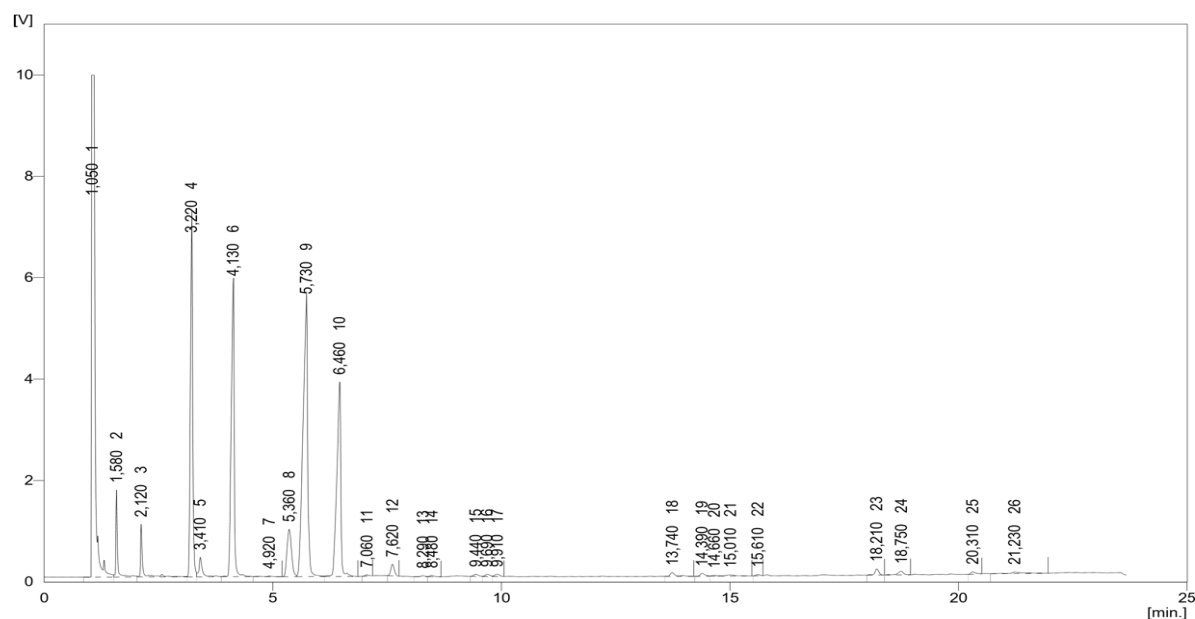
Tabela C.26. Massa e volumes adicionados na preparação das amostra analisadas no cromatógrafo

Amostra	Padrão interno	Massa da fase de ésteres metílicos	Volume padrão interno	Teor médio em FAME
		(mg)	(mL)	(%)
AO-fs	HM*	109,7	2	90,81
	Heptano	109,6		
AO-fi	HM*	101,6		89,55
	Heptano	101,4		
Torr	HM*	106,1		99,66
	Heptano	109,9		

\* C<sub>heptadecanoato de metilo</sub> = 9,954 mg/ mL



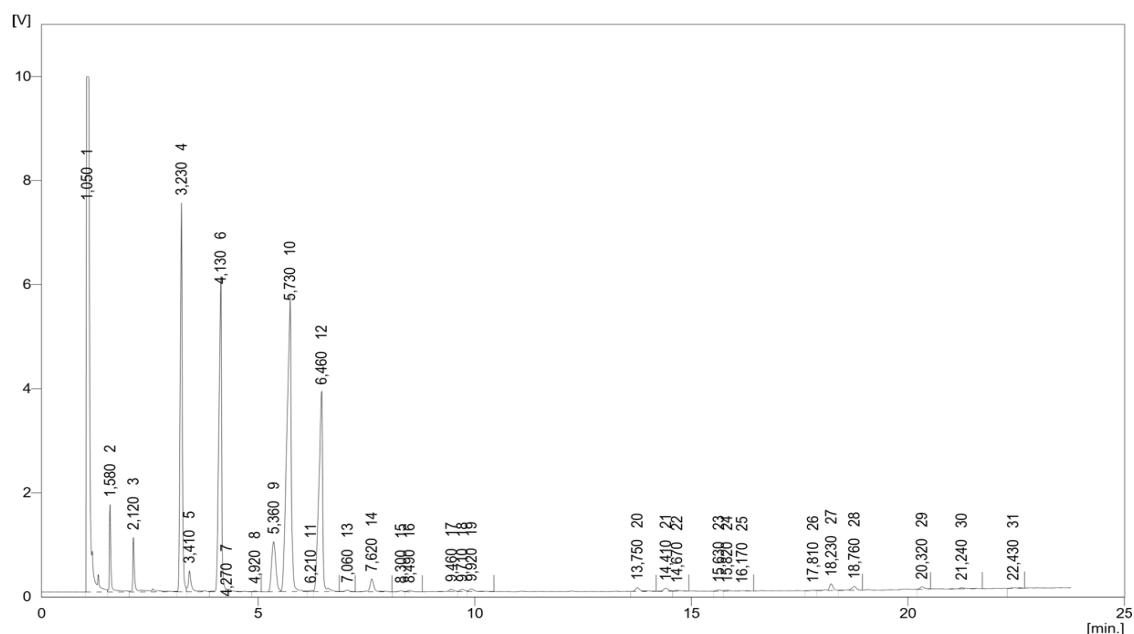
### • C.4.1. Análise do perfil de ésteres relativo ao AO-fi



**Figura C.1.** Cromatograma obtido da análise do AO-fi com padrão interno heptadecanoato de metilo (ensaio 1)

**Tabela C.27.** Resultados obtidos através do cromatograma da Figura C.1.

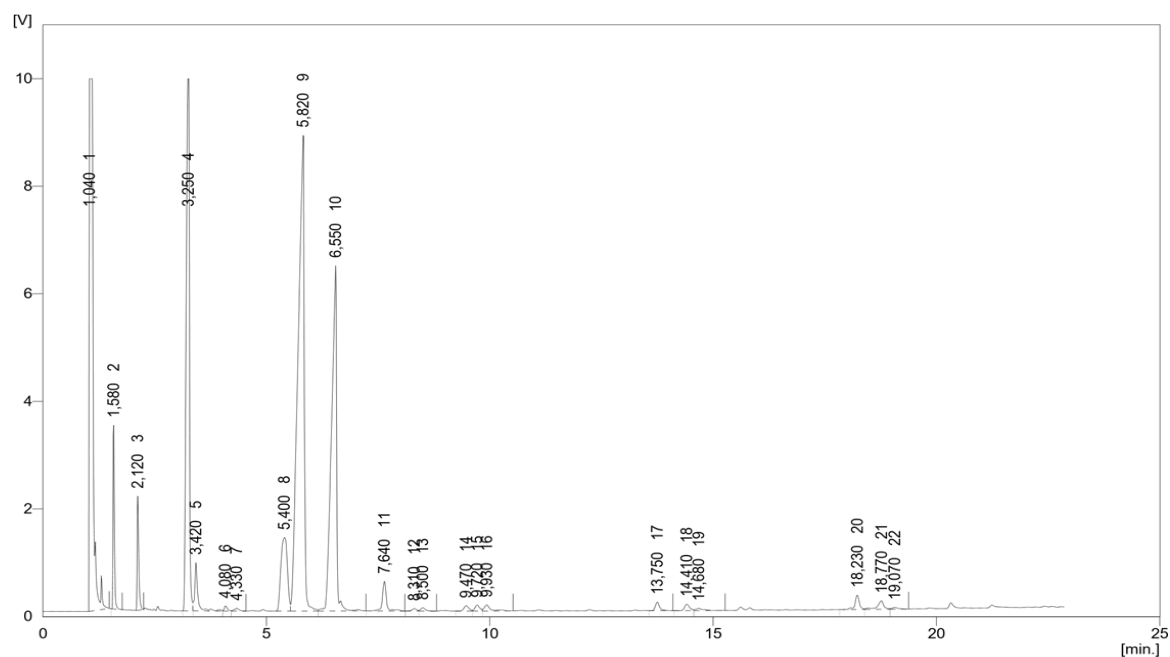
Tempo de retenção	Área [mV.s]	Altura [mV]	Área % [%]	Altura % [%]
1,050	51731,419	9906,668	27,6	27,0
1,580	4086,688	1716,544	2,2	4,7
2,120	3454,706	1037,932	1,8	2,8
3,220	24333,007	6646,764	13,0	18,1
3,410	2091,360	388,411	1,1	1,1
4,130	26054,977	5790,641	13,9	15,8
4,920	206,507	17,002	0,1	0,0
5,360	6469,270	937,533	3,4	2,6
5,730	39144,749	5429,904	20,9	14,8
6,460	23321,651	3842,037	12,4	10,5
7,060	138,098	24,650	0,1	0,1
7,620	1213,717	227,345	0,6	0,6
8,290	154,821	21,935	0,1	0,1
8,480	192,343	27,682	0,1	0,1
9,440	299,669	42,498	0,2	0,1
9,690	291,821	43,511	0,2	0,1
9,910	335,602	46,618	0,2	0,1
13,740	624,706	75,444	0,3	0,2
14,390	428,572	57,473	0,2	0,2
14,660	136,056	17,999	0,1	0,0
15,010	411,911	24,282	0,2	0,1
15,610	145,525	26,325	0,1	0,1
18,210	744,074	120,615	0,4	0,3
18,750	637,269	75,089	0,3	0,2
20,310	314,955	46,962	0,2	0,1
21,230	566,523	32,009	0,3	0,1
Total	187529,995	36623,874	100,0	100,0



**Figura C.2.** Cromatograma obtido da análise do AO-fi com padrão interno heptadecanoato de metilo (ensaio 2 [repetição])

**Tabela C.28.** Resultados obtidos através do cromatograma da Figura C.2.

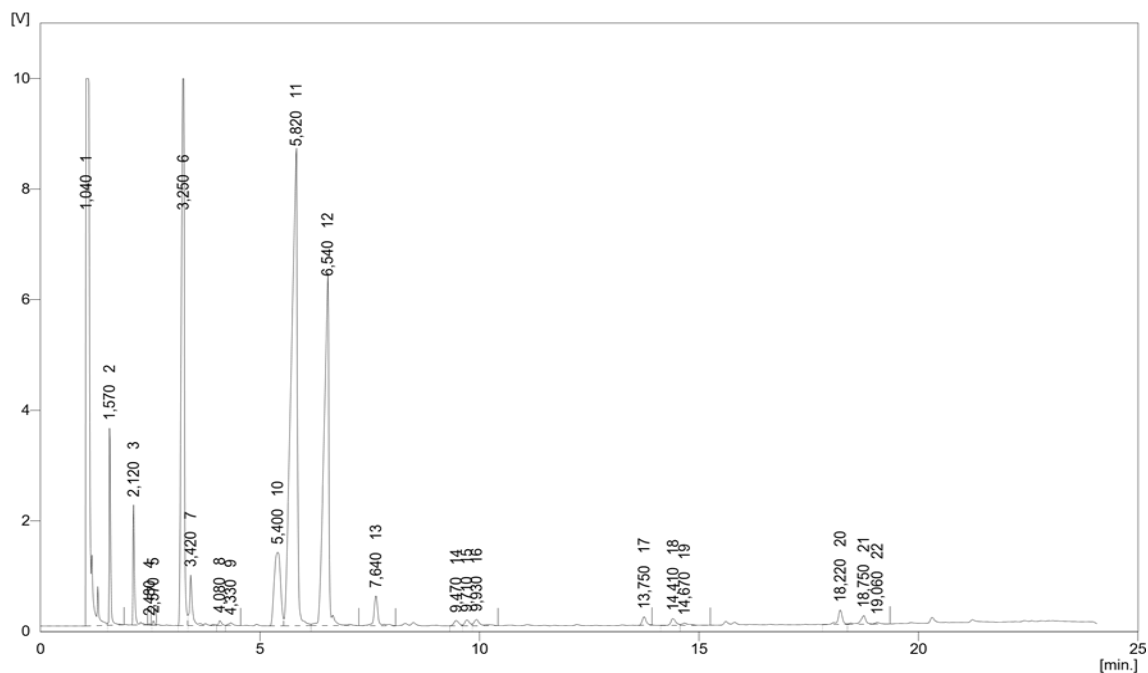
Tempo de retenção	Área [mV.s]	Altura [mV]	Área % [%]	Altura % [%]
1,050	51667,023	9908,061	27,2	26,4
1,580	4051,071	1679,963	2,1	4,5
2,120	3696,716	1049,862	1,9	2,8
3,230	24726,332	7477,965	13,0	19,9
3,410	2115,129	403,281	1,1	1,1
4,130	25961,102	5773,721	13,7	15,4
4,270	540,245	50,600	0,3	0,1
4,920	73,013	15,177	0,0	0,0
5,360	6537,760	963,312	3,4	2,6
5,730	39596,096	5448,522	20,9	14,5
6,210	142,426	20,648	0,1	0,1
6,460	23334,951	3831,484	12,3	10,2
7,060	192,210	28,337	0,1	0,1
7,620	1606,776	246,180	0,8	0,7
8,300	143,291	21,297	0,1	0,1
8,490	206,118	28,673	0,1	0,1
9,460	371,771	47,632	0,2	0,1
9,710	371,283	49,693	0,2	0,1
9,920	538,893	54,651	0,3	0,1
13,750	572,865	73,224	0,3	0,2
14,410	437,094	58,415	0,2	0,2
14,670	161,827	16,720	0,1	0,0
15,630	187,290	28,414	0,1	0,1
15,820	160,803	23,568	0,1	0,1
16,170	79,398	5,465	0,0	0,0
17,810	49,947	7,867	0,0	0,0
18,230	832,588	127,118	0,4	0,3
18,760	615,538	74,724	0,3	0,2
20,320	293,862	46,517	0,2	0,1
21,240	268,014	23,407	0,1	0,1
22,430	106,243	10,441	0,1	0,0
Total	189637,674	37594,939	100,0	100,0



**Figura C.3.** Cromatograma obtido da análise do AO-fi com padrão interno heptano (ensaio 1)

**Tabela C.29.** Resultados obtidos através do cromatograma da Figura C.3.

Tempo de retenção	Área [mV.s]	Altura [mV]	Área % [%]	Altura % [%]
1,040	59928,291	9904,472	20,7	22,1
1,580	7153,589	3419,824	2,5	7,6
2,120	5227,934	2119,280	1,8	4,7
3,250	48943,083	9897,873	16,9	22,1
3,420	4409,779	900,819	1,5	2,0
4,080	468,184	94,516	0,2	0,2
4,330	387,046	53,523	0,1	0,1
5,400	13867,649	1369,798	4,8	3,1
5,820	85082,520	8851,428	29,4	19,8
6,550	50963,760	6426,390	17,6	14,3
7,640	3427,505	550,524	1,2	1,2
8,310	313,818	47,004	0,1	0,1
8,500	429,853	63,552	0,1	0,1
9,470	758,575	100,145	0,3	0,2
9,720	801,517	111,454	0,3	0,2
9,930	1138,687	114,212	0,4	0,3
13,750	1053,577	160,016	0,4	0,4
14,410	946,744	119,557	0,3	0,3
14,680	497,114	41,095	0,2	0,1
18,230	1841,709	268,993	0,6	0,6
18,770	1641,255	161,254	0,6	0,4
19,070	326,328	33,083	0,1	0,1
Total	289608,520	44808,811	100,0	100,0

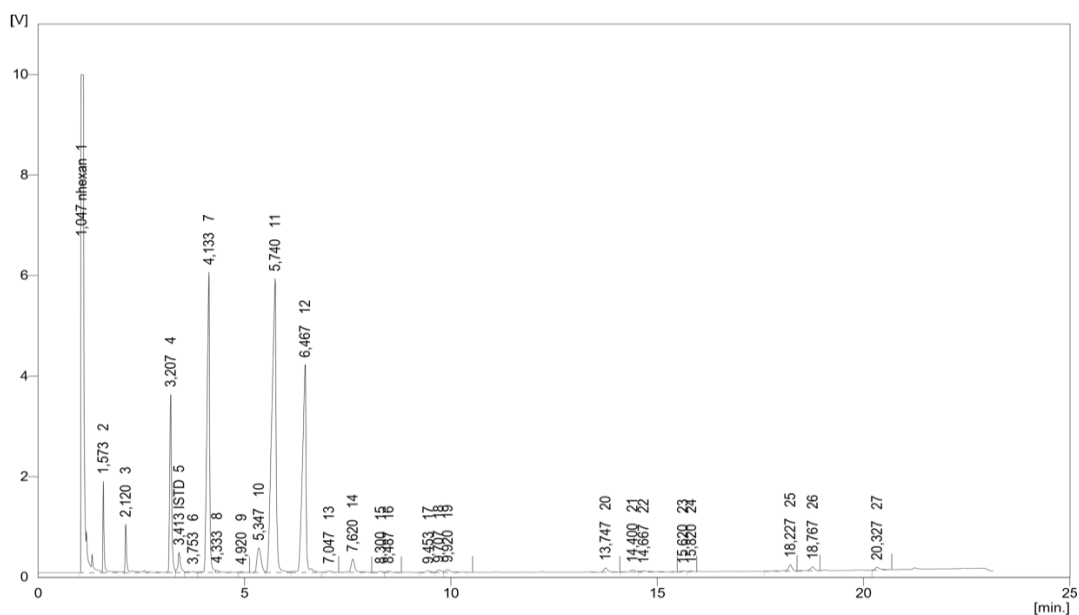


**Figura C.4.** Cromatograma obtido da análise do AO-fi com padrão interno heptano (ensaio 2 [repetição])

**Tabela C.30.** Resultados obtidos através do cromatograma da Figura C.4.

Tempo de retenção	Área [mV.s]	Altura [mV]	Área % [%]	Altura % [%]
1,040	59810,709	9904,499	21,2	22,3
1,570	7442,560	3565,644	2,6	8,0
2,120	5351,229	2173,188	1,9	4,9
2,480	51,611	24,306	0,0	0,1
2,570	208,424	78,552	0,1	0,2
3,250	47343,142	9896,846	16,8	22,3
3,420	4439,888	918,321	1,6	2,1
4,080	446,972	90,179	0,2	0,2
4,330	379,286	51,984	0,1	0,1
5,400	13383,788	1329,417	4,7	3,0
5,820	82617,027	8531,156	29,2	19,2
6,540	49474,713	6179,961	17,5	13,9
7,640	3319,290	539,721	1,2	1,2
9,470	740,772	97,005	0,3	0,2
9,710	779,264	104,944	0,3	0,2
9,930	1086,725	112,389	0,4	0,3
13,750	942,759	152,293	0,3	0,3
14,410	950,355	124,038	0,3	0,3
14,670	475,749	40,620	0,2	0,1
18,220	1767,101	258,365	0,6	0,6
18,750	1372,864	154,542	0,5	0,3
19,060	231,438	28,461	0,1	0,1
Total	282615,665	44356,430	100,0	100,0

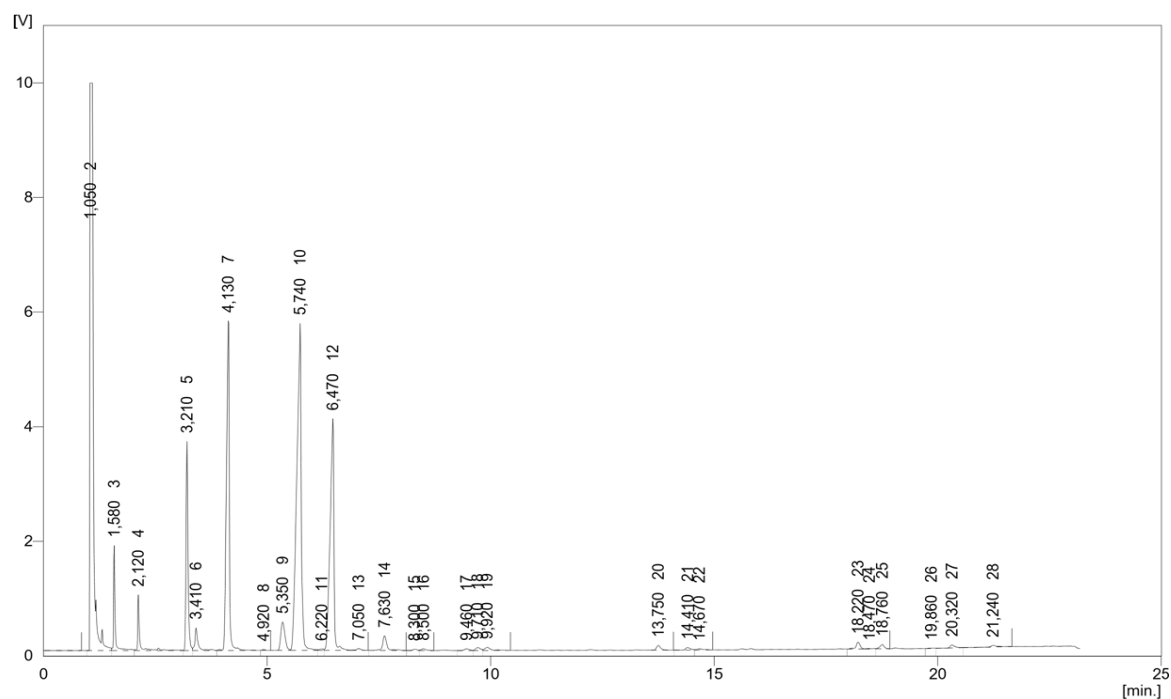
### • C.4.2. Análise do perfil de ésteres relativo ao AO-fs



**Figura C.5.** Cromatograma obtido da análise do AO-fs com padrão interno heptadecanoato de metilo (ensaio 1)

**Tabela C.31.** Resultados obtidos através do cromatograma da Figura C.5.

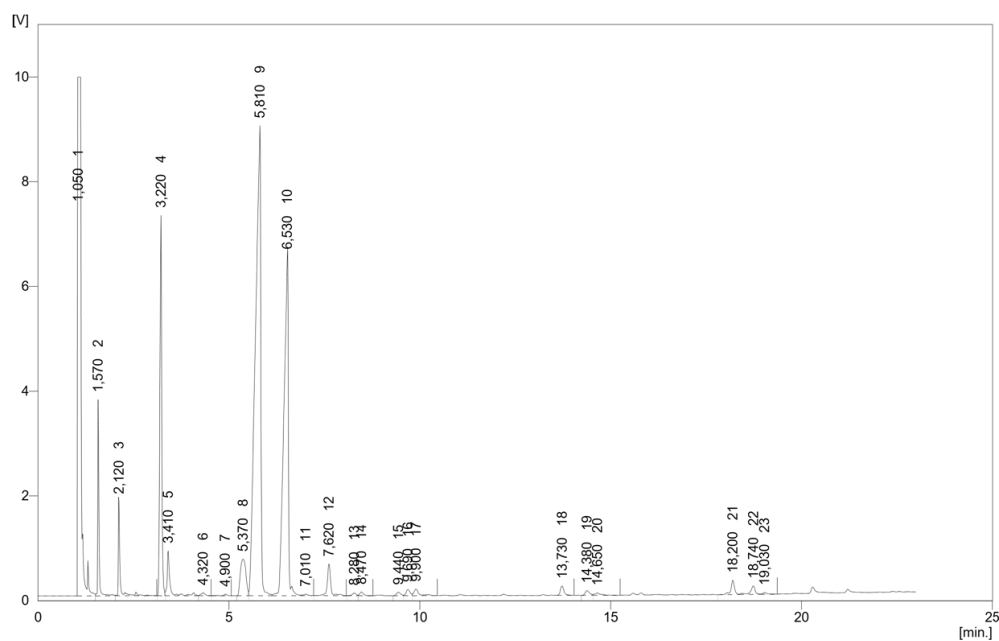
Tempo de retenção	Área [mV.s]	Altura [mV]	Área % [%]	Altura % [%]
1,047	51705,573	29,4	3900	98,4
1,573	3939,328	2,2	0,0	0,0
2,120	2932,343	1,7	0,0	0,0
3,207	11667,906	6,6	0,0	0,0
3,413	1735,946	1,0	63,2	1,6
3,753	228,757	0,1	0,0	0,0
4,133	25844,049	14,7	0,0	0,0
4,333	377,254	0,2	0,0	0,0
4,920	82,071	0,0	0,0	0,0
5,347	3389,254	1,9	0,0	0,0
5,740	41578,451	23,7	0,0	0,0
6,467	25280,880	14,4	0,0	0,0
7,047	236,284	0,1	0,0	0,0
7,620	1751,608	1,0	0,0	0,0
8,300	162,628	0,1	0,0	0,0
8,487	229,163	0,1	0,0	0,0
9,453	238,512	0,1	0,0	0,0
9,707	383,041	0,2	0,0	0,0
9,920	575,925	0,3	0,0	0,0
13,747	581,865	0,3	0,0	0,0
14,400	337,768	0,2	0,0	0,0
14,667	323,036	0,2	0,0	0,0
15,620	111,189	0,1	0,0	0,0
15,820	118,332	0,1	0,0	0,0
18,227	846,634	0,5	0,0	0,0
18,767	579,980	0,3	0,0	0,0
20,327	429,098	0,2	0,0	0,0
Total	175666,876	100,0	3960	100,0



**Figura C.6.** Cromatograma obtido da análise do AO-fs com padrão interno heptadecanoato de metilo (ensaio 2 [repetição])

**Tabela C.32.** Resultados obtidos através do cromatograma da Figura C.6

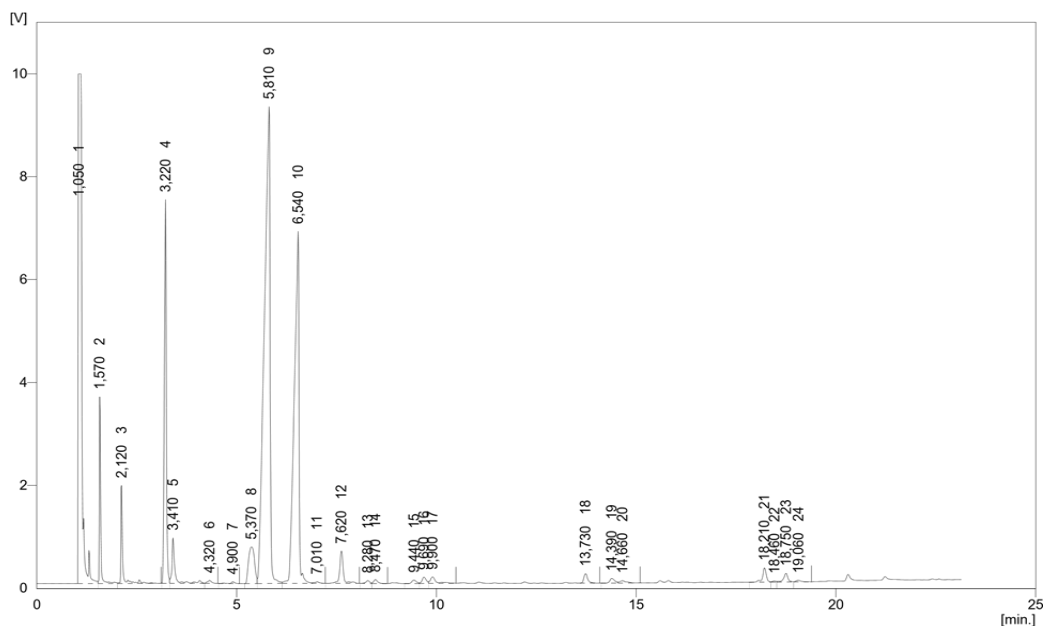
Tempo de retenção	Área [mV.s]	Altura [mV]	Área % [%]	Altura % [%]
0,120	13,126	0,557	0,0	0,0
1,050	52170,574	9907,984	30,4	29,4
1,580	4157,091	1833,982	2,4	5,4
2,120	2978,569	972,056	1,7	2,9
3,210	11173,552	3651,706	6,5	10,8
3,410	1894,667	399,095	1,1	1,2
4,130	25065,559	5755,545	14,6	17,1
4,920	78,056	16,679	0,0	0,0
5,350	3242,837	496,856	1,9	1,5
5,740	39713,663	5710,146	23,2	16,9
6,220	175,858	25,481	0,1	0,1
6,470	24042,009	4047,312	14,0	12,0
7,050	237,244	29,771	0,1	0,1
7,630	1680,370	254,270	1,0	0,8
8,300	148,378	22,830	0,1	0,1
8,500	213,845	30,754	0,1	0,1
9,460	221,636	29,937	0,1	0,1
9,710	366,938	52,091	0,2	0,2
9,920	543,385	55,485	0,3	0,2
13,750	531,485	82,801	0,3	0,2
14,410	335,260	43,704	0,2	0,1
14,670	232,801	21,565	0,1	0,1
18,220	770,617	119,904	0,4	0,4
18,470	57,196	7,515	0,0	0,0
18,760	496,908	74,893	0,3	0,2
19,860	61,443	7,300	0,0	0,0
20,320	422,348	54,155	0,2	0,2
21,240	369,225	29,454	0,2	0,1
Total	171394,640	33733,828	100,0	100,0



**Figura C.7.** Cromatograma obtido da análise do AO-fs com padrão interno heptano (ensaio 1)

**Tabela C.33.** Resultados obtidos através do cromatograma da Figura C.7

Tempo de retenção	Área [mV.s]	Altura [mV]	Área % [%]	Altura % [%]
1,050	64705,948	9911,007	24,1	23,8
1,570	7709,417	3748,610	2,9	9,0
2,120	5542,056	1801,704	2,1	4,3
3,220	24506,121	7264,806	9,1	17,4
3,410	4347,887	856,285	1,6	2,1
4,320	393,796	55,985	0,1	0,1
4,900	203,163	31,415	0,1	0,1
5,370	7005,465	701,866	2,6	1,7
5,810	87538,839	8978,918	32,6	21,5
6,530	53369,352	6473,620	19,9	15,5
7,010	235,652	28,124	0,1	0,1
7,620	3711,019	605,198	1,4	1,5
8,280	347,504	52,979	0,1	0,1
8,470	480,822	72,372	0,2	0,2
9,440	482,342	66,220	0,2	0,2
9,690	832,804	117,623	0,3	0,3
9,900	1177,740	126,753	0,4	0,3
13,730	1176,343	178,447	0,4	0,4
14,380	700,232	91,586	0,3	0,2
14,650	516,361	45,402	0,2	0,1
18,200	1769,965	274,870	0,7	0,7
18,740	1331,036	162,592	0,5	0,4
19,030	240,017	30,461	0,1	0,1
Total	268323,879	41676,843	100,0	100,0



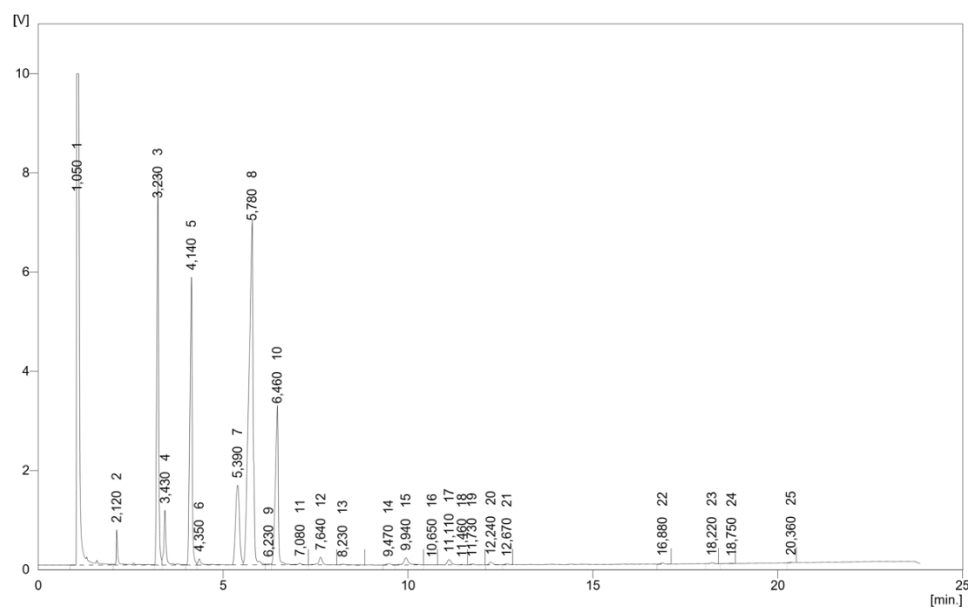
**Figura C.8.** Cromatograma obtido da análise do AO-fs com padrão interno heptano (ensaio 2 [repetição])

**Tabela C.34.** Resultados obtidos através do cromatograma da Figura C.8

Tempo de retenção	Área [mV.s]	Altura [mV]	Área % [%]	Altura % [%]
1,050	62333,780	9908,835	22,7	23,2
1,570	7816,901	3629,645	2,8	8,5
2,120	5748,411	1906,669	2,1	4,5
3,220	25588,696	7462,139	9,3	17,5
3,410	4591,452	883,684	1,7	2,1
4,320	412,877	58,076	0,2	0,1
4,900	201,494	31,996	0,1	0,1
5,370	7283,642	709,283	2,7	1,7
5,810	91553,070	9272,600	33,3	21,7
6,540	55658,092	6846,363	20,3	16,1
7,010	255,819	29,558	0,1	0,1
7,620	3857,594	627,575	1,4	1,5
8,280	360,870	54,932	0,1	0,1
8,470	503,292	75,222	0,2	0,2
9,440	494,426	66,477	0,2	0,2
9,690	847,355	121,277	0,3	0,3
9,900	1201,861	124,744	0,4	0,3
13,730	1206,448	183,247	0,4	0,4
14,390	746,595	92,027	0,3	0,2
14,660	540,380	47,301	0,2	0,1
18,210	1844,170	279,711	0,7	0,7
18,460	135,711	23,043	0,0	0,1
18,750	1273,556	171,376	0,5	0,4
19,060	285,335	32,866	0,1	0,1
Total	274741,827	42638,645	100,0	100,0



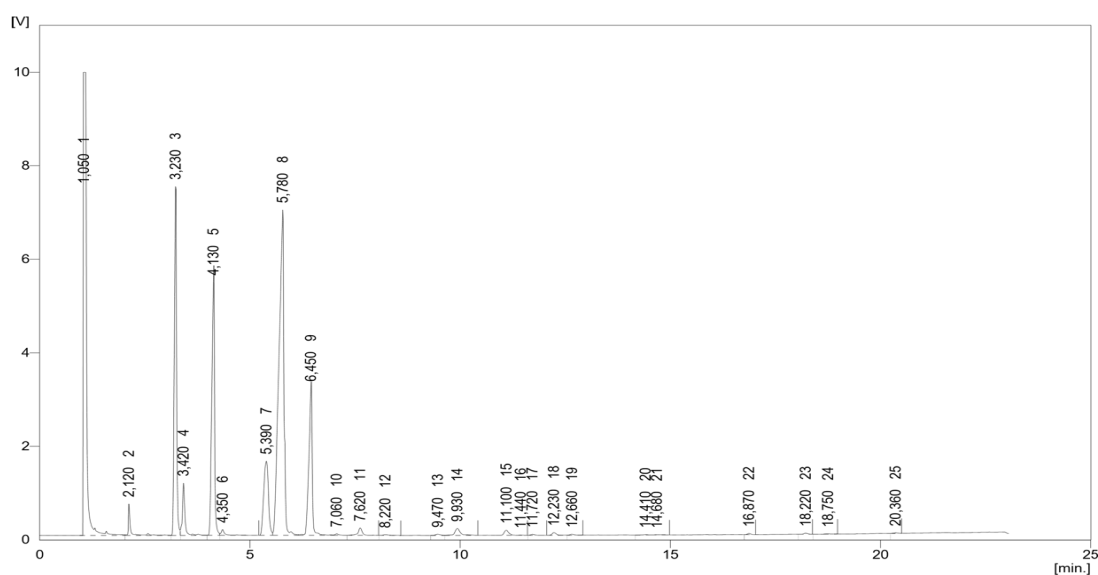
### • C.4.3. Análise do perfil de ésteres relativo ao Torr



**Figura C.9.** Cromatograma obtido da análise do Torr com padrão interno heptadecanoato de metilo (ensaio 1)

**Tabela C.35.** Resultados obtidos através do cromatograma da Figura C.9

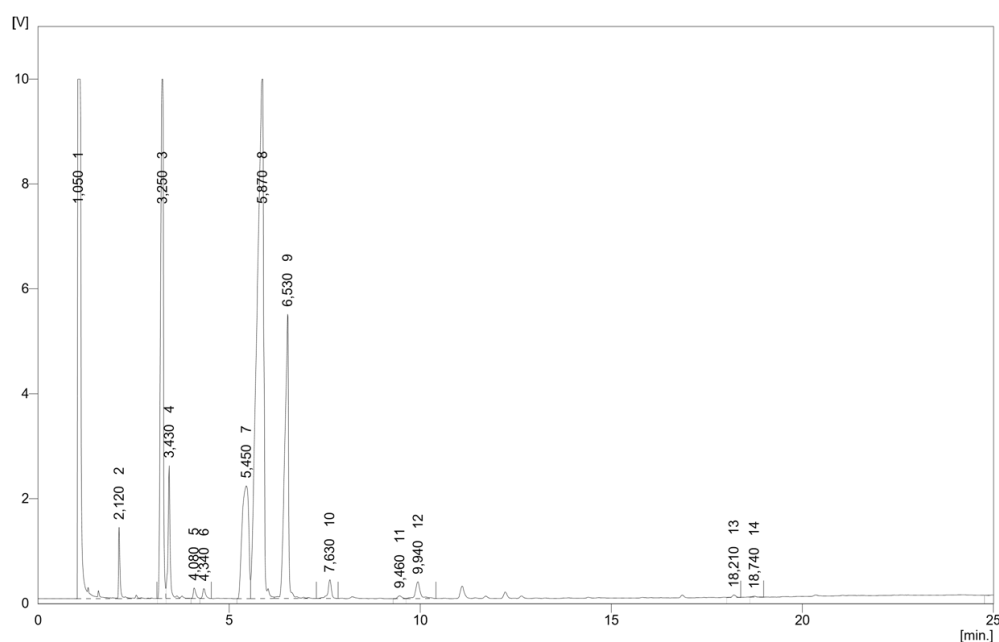
Tempo de retenção	Área [mV.s]	Altura [mV]	Área % [%]	Altura % [%]
1,050	52336,348	9908,620	26,0	26,7
2,120	2370,831	713,000	1,2	1,9
3,230	26396,134	7253,274	13,1	19,6
3,430	4600,831	1096,253	2,3	3,0
4,140	24569,019	5805,650	12,2	15,6
4,350	896,238	126,762	0,4	0,3
5,390	12049,931	1609,108	6,0	4,3
5,780	55969,145	6798,139	27,8	18,3
6,230	161,913	19,828	0,1	0,1
6,460	17281,453	3112,160	8,6	8,4
7,080	235,260	28,986	0,1	0,1
7,640	1067,727	154,235	0,5	0,4
8,230	152,613	15,064	0,1	0,0
9,470	195,330	25,115	0,1	0,1
9,940	1336,254	147,660	0,7	0,4
10,650	29,636	3,165	0,0	0,0
11,110	812,819	109,932	0,4	0,3
11,460	43,150	6,015	0,0	0,0
11,730	139,001	20,702	0,1	0,1
12,240	371,979	57,741	0,2	0,2
12,670	129,065	20,391	0,1	0,1
16,880	153,219	24,707	0,1	0,1
18,220	136,024	22,244	0,1	0,1
18,750	66,118	7,764	0,0	0,0
20,360	83,082	12,507	0,0	0,0
Total	201583,120	37099,022	100,0	100,0



**Figura C.10.** Cromatograma obtido da análise do Torr com padrão interno heptadecanoato de metilo (ensaio 2 [repetição])

**Tabela C.36.** Resultados obtidos através do cromatograma da Figura C.10

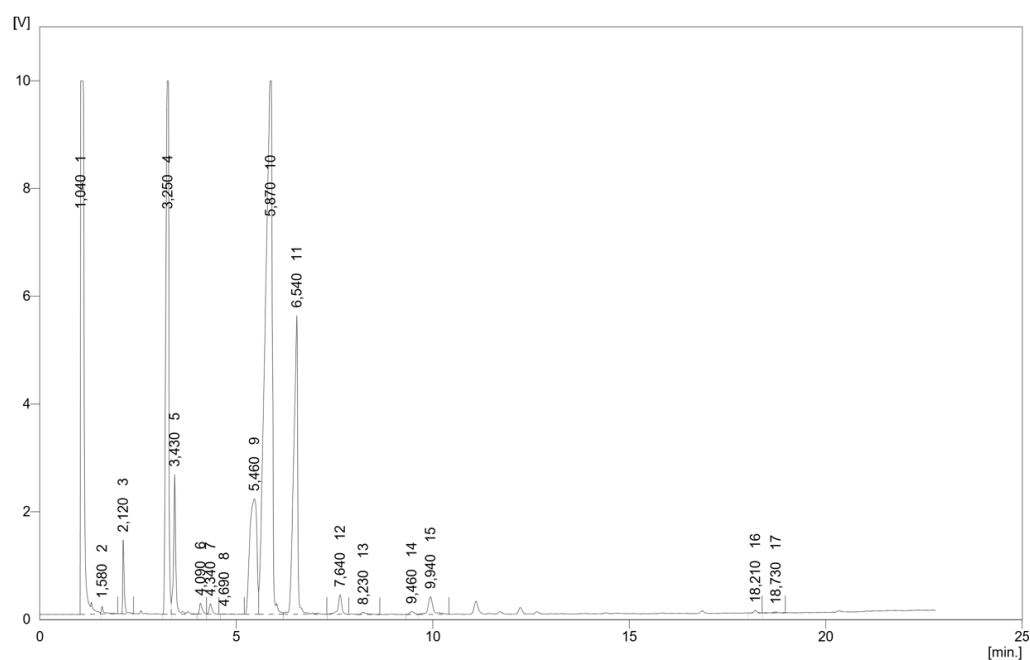
Tempo de retenção	Área [mV.s]	Altura [mV]	Área % [%]	Altura % [%]
1,050	52728,254	9907,860	25,6	26,7
2,120	2360,775	675,424	1,1	1,8
3,230	27143,690	7465,963	13,2	20,1
3,420	4664,524	1121,530	2,3	3,0
4,130	25206,770	5416,897	12,2	14,6
4,350	795,165	122,740	0,4	0,3
5,390	12378,296	1587,791	6,0	4,3
5,780	57455,946	6964,290	27,9	18,8
6,450	17944,786	3146,771	8,7	8,5
7,060	222,296	30,759	0,1	0,1
7,620	1118,201	157,733	0,5	0,4
8,220	146,212	15,169	0,1	0,0
9,470	200,227	25,115	0,1	0,1
9,930	1369,843	148,804	0,7	0,4
11,100	834,007	109,665	0,4	0,3
11,440	40,809	5,868	0,0	0,0
11,720	139,595	21,450	0,1	0,1
12,230	388,533	57,696	0,2	0,2
12,660	145,437	21,434	0,1	0,1
14,410	59,927	8,206	0,0	0,0
14,680	70,749	5,716	0,0	0,0
16,870	138,742	23,636	0,1	0,1
18,220	137,909	22,459	0,1	0,1
18,750	81,351	8,841	0,0	0,0
20,360	77,042	11,919	0,0	0,0
Total	205849,086	37083,736	100,0	100,0



**Figura C.11.** Cromatograma obtido da análise do Torr com padrão interno heptano (ensaio 1)

**Tabela C.37.** Resultados obtidos através do cromatograma da Figura C.11

Tempo de retenção	Área [mV.s]	Altura [mV]	Área % [%]	Altura % [%]
1,050	60572,659	9909,299	19,1	23,3
2,120	4098,326	1362,450	1,3	3,2
3,250	51028,858	9905,368	16,1	23,3
3,430	9517,471	2533,717	3,0	6,0
4,080	959,360	201,180	0,3	0,5
4,340	967,636	189,739	0,3	0,4
5,450	25711,794	2153,082	8,1	5,1
5,870	119417,980	9905,534	37,6	23,3
6,530	37690,813	5421,871	11,9	12,8
7,630	2178,195	355,452	0,7	0,8
9,460	415,201	54,645	0,1	0,1
9,940	2849,822	322,010	0,9	0,8
18,210	291,502	46,278	0,1	0,1
18,740	140,392	17,163	0,0	0,0
25,040	493,117	15,538	0,2	0,0
25,560	485,165	39,275	0,2	0,1
25,780	425,634	36,912	0,1	0,1
Total	317243,926	42469,514	100,0	100,0



**Figura C.12.** Cromatograma obtido da análise do Torr com padrão interno heptano (ensaio 2 [repetição])

**Tabela C.38.** Resultados obtidos através do cromatograma da Figura C.12

Tempo de retenção	Área [mV.s]	Altura [mV]	Área % [%]	Altura % [%]
1,040	61006,268	9907,842	18,8	23,2
1,580	592,445	143,199	0,2	0,3
2,120	3651,157	1370,140	1,1	3,2
3,250	53062,239	9903,750	16,3	23,2
3,430	10046,768	2593,948	3,1	6,1
4,090	959,858	199,250	0,3	0,5
4,340	980,936	192,190	0,3	0,4
4,690	91,021	6,781	0,0	0,0
5,460	26631,014	2144,890	8,2	5,0
5,870	122894,464	9904,945	37,8	23,2
6,540	39026,944	5548,552	12,0	13,0
7,640	2243,102	360,339	0,7	0,8
8,230	320,976	35,249	0,1	0,1
9,460	419,545	55,046	0,1	0,1
9,940	2886,698	328,962	0,9	0,8
18,210	285,313	46,303	0,1	0,1
18,730	178,867	18,402	0,1	0,0
Total	325277,616	42759,789	100,0	100,0

## Anexo D

### Ensaio de recurtume

⇒ D.1. Aplicação das gorduras sulfatadas

⇒ D.1.1. *Wet-blue* Aveneda R.H 1,6 mm

⇒ D.1.2. *Wet-blue* Dias Ruivo R.H 1,3 mm (PT)

⇒ D.2. Aplicação das gorduras sulfitadas

⇒ D.2.1. *Wet-blue* Dias Ruivo R.H 1,3 mm (PT)

⇒ D.2.2. *Wet-blue* Dias Ruivo R.H 1,3 mm (ES)



Nesta secção encontram-se os vários procedimentos usados para a realização do recurtume do *wet-blue* e o seu engorduramento com as várias gorduras sulfatadas e sulfitadas produzidas. Estes ensaios foram realizados nos fulões presentes no CIETI, Cada procedimento tinha um tempo médio de realização de cerca de 6 a 7 horas, durante o qual se ia registando o valor do pH em etapas específicas.

### • D.1. Aplicação das gorduras sulfatadas

#### • D.1.1. *Wet-blue* Aveneda R.H 1,6 mm

**Tabela D.1.** Ensaio de recurtume no qual se utilizou o padrão na pele com espessura 1,6 mm

Wet-blue Aveneda R.H a 1,6 mm					Data:		03.06.2019	99,87
Ensaio: Padrão					Massa (gramas)		100	
Operação	%	Produto	Tempª (°C)	Tempo	Quantidade		Controlo	
Lavar	300	Água	35		300	mL		
				10			pH = 4,0- 3,8	
Despejar banho								
Neutralizar	150	Água	35		150	mL		
	1	Formiato de sódio			1,00	g		
	1	Bicarbonato de sódio			1,00	g		
				60			pH = 5,9	
Despejar banho								
Lavar	300	Água	25		300	mL		
				10				
Despejar banho								
Recurtir	50	Água	25		50	mL		
	2	Fortan A40			2,00	g		
	2	Fortan SML			2,00	g		
	1	Fosfol AUT			1,00	g		
				15				
+								
	3	Inditan RS			3,00	g		
	5	Extrato Mimosa			5,00	g		
	3	Corante		60	3,00	g		
+								
	100	Água	55	30	100	mL		
+								
Fixar	1	Acido fórmico puro			1,00	g		
				45			pH = 3,7-3,5	
Despejar banho								
Engordurar	150	Água	55		150,00	mL		
	1	Indinol BE			1,00	g		
	5	Indinol HS			5,00	g		
	3	Fosfol AUT			3,00	g		
	2	Indinol LOX			2,00	g		
				45				
+								
Fixar	1	Acido fórmico puro			1,00	g		
				30			pH = 3,2	
Despejar banho								
Lavar	300	Água	ambiente		300	mL		
				10				
Despejar banho								
Estirar, secar ambiente, amaciar								

Tabela D.2. Ensaio de recurtume no qual se utilizou o BA- 20 na pele com espessura 1,6 mm

Wet-blue Aveneda R.H a 1,6 mm					Data:		03.06.2019	100,08
Ensaio: B. de azeitona 20 %					Massa (gramas)		100	
Operação	%	Produto	Tempª (°C)	Tempo	Quantidade		Controlo	
Lavar	300	Água	35		300	mL		
				10			pH = 4,1- 4,2	
Despejar banho								
Neutralizar	150	Água	35		150	mL		
	1	Formiato de sódio			1,00	g		
	1	Bicarbonato de sódio			1,00	g		
				60			pH = 6,1	
Despejar banho								
Lavar	300	Água	25		300	mL		
				10				
Despejar banho								
Recurtir	50	Água	25		50	mL		
	2	Fortan A40			2,00	g		
	2	Fortan SML			2,00	g		
	1	Fosfol AUT			1,00	g		
				15				
+								
	3	Inditan RS			3,00	g		
	5	Extrato Mimosa			5,00	g		
	3	Corante		60	3,00	g		
+								
	100	Água	55	30	100	mL		
+								
Fixar	1	Acido fórmico puro			1,00	g		
				45			pH = 3,5-3,8	
Despejar banho								
Engordurar	150	Água	55		150,00	mL		
	1	Indinol BE			1,00	g		
	5	BA SA-20			5,00	g		
	3	Fosfol AUT			3,00	g		
	2	Indinol LOX			2,00	g		
				45				
+								
Fixar	1	Acido fórmico puro			1,00	g		
				30			pH = 3,0-3,2	
Despejar banho								
Lavar	300	Água	ambiente		300	mL		
				10				
Despejar banho								
Estirar, secar ambiente, amaciar								



**Tabela D.3.** Ensaio de recurtume no qual se utilizou o Torr- 20 na pele com espessura 1,6 mm

Wet-blue Aveneda R.H a 1,6 mm					Data: 03.06.2019	
Ensaio: Torresmos sulfatado 20 %					Massa (gramas) 100	
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo	Quantidade	Controlo
Lavar	300	Água	35		300	mL
				10		pH = 4,1- 4,2
Despejar banho						
Neutralizar	150	Água	35		150	mL
	1	Formiato de sódio			1,00	g
	1	Bicarbonato de sódio			1,00	g
				60		pH = 6,1
Despejar banho						
Lavar	300	Água	25		300	mL
				10		
Despejar banho						
Recurtir	50	Água	25		50	mL
	2	Fortan A40			2,00	g
	2	Fortan SML			2,00	g
	1	Fosfol AUT			1,00	g
				15		
+						
	3	Inditan RS			3,00	g
	5	Extrato Mimosa			5,00	g
	3	Corante		60	3,00	g
+						
	100	Água	55	30	100	mL
+						
Fixar	1	Acido fórmico puro			1,00	g
				45		pH = 3,5-3,8
Despejar banho						
Engordurar	150	Água	55		150,00	mL
	1	Indinol BE			1,00	g
	5	Torr SA-20			5,00	g
	3	Fosfol AUT			3,00	g
	2	Indinol LOX			2,00	g
				45		
+						
Fixar	1	Acido fórmico puro			1,00	g
				30		pH = 3,0-3,2
Despejar banho						
Lavar	300	Água	ambiente		300	mL
				10		
Despejar banho						
Estirar, secar ambiente, amaciar						

99,67

**Tabela D.4.** Ensaio de recurtume no qual se utilizou o AO- 20 na pele com espessura 1,6 mm

Wet-blue Aveneda R.H a 1,6 mm					Data: 03.06.2019	
Ensaio: AO sulfatado 20 %					Massa (gramas) 100	
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo	Quantidade	Controlo
Lavar	300	Água	35		300	mL
				10		pH = 4,0
Despejar banho						
Neutralizar	150	Água	35		150	mL
	1	Formiato de sódio			1,00	g
	1	Bicarbonato de sódio			1,00	g
				60		pH = 5,9
Despejar banho						
Lavar	300	Água	25		300	mL
				10		
Despejar banho						
Recurtir	50	Água	25		50	mL
	2	Fortan A40			2,00	g
	2	Fortan SML			2,00	g
	1	Fosfol AUT			1,00	g
				15		
+						
	3	Inditan RS			3,00	g
	5	Extrato Mimosa			5,00	g
	3	Corante		60	3,00	g
+						
	100	Água	55	30	100	mL
+						
Fixar	1	Acido fórmico puro			1,00	g
				45		pH = 3,8-4,0
Despejar banho						
Engordurar	150	Água	55		150,00	mL
	1	Indinol BE			1,00	g
	5	AO SA-20			5,00	g
	3	Fosfol AUT			3,00	g
	2	Indinol LOX			2,00	g
				45		
+						
Fixar	1	Acido fórmico puro			1,00	g
				30		pH = 3,0-3,2
Despejar banho						
Lavar	300	Água	ambiente		300	mL
				10		
Despejar banho						
Estirar, secar ambiente, amaciar						

99,22

• D.1.2. *Wet-blue* Dias Ruivo R.H 1,3 mm (PT)

Tabela D.5. Ensaio de recurtume no qual se utilizou o padrão na pele com espessura 1,3 mm (PT)

Wet-blue Dias Ruivo R.H 1,3mm					Data: 09.07.2019		49,89
Ensaio:	Padrão				Massa (gramas)	50	
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo	Quantidade		Controlo
Lavar	300	Água	35		150	mL	
				10			pH = 3,2
Despejar banho							
Neutralizar	150	Água	35		75	mL	
	1	Formiato de sódio			0,5	g	
	1	Bicarbonato de sódio			0,5	g	
				60			pH = 4,6
Despejar banho							
Lavar	300	Água	25		150	mL	
				10			
Despejar banho							
Recurtir	50	Água	25		25	mL	
	3	Fortan A40			1,50	g	
	2	Fortan SML			1,00	g	
	2	Corilene HLG			1,00	g	
				15			
+							
	3	Inditan RS			1,50	g	
	5	Extrato Mimosa			2,50	g	
	3	Corante		60	1,50	g	
+							
	100	Água	55	30	50	mL	
+							
Fixar	1	Acido fórmico puro			1,00	g	
				45			pH = 3,8
Despejar banho							
Engordurar	150	Água	55		75,0	mL	
	1	Indinol BE			0,50	g	
	3	Indinol EAF			1,50	g	
	2	Indinol LOX			1,00	g	
	6	Indinol HS			3,00	g	
				45			
+							
Fixar	1	Acido fórmico puro			1,00	g	
				30			pH = 3,0
Despejar banho							
Lavar	300	Água	ambiente		150	mL	
				10			
Despejar banho							
Estirar, secar ambiente, amaciar							

**Tabela D.6.** Ensaio de recurtume no qual se utilizou o BA SA-20 na pele com espessura 1,3 mm (PT)

Wet-blue Dias Ruivo R.H 1,3mm					Data: 09.07.2019		50,15
Ensaio: B. Azeitona sulfatado 20 %					Massa (gramas) 50		
Operação	%	Produto	Tempª (°C)	Tempo	Quantidade		Controlo
Lavar	300	Água	35		150	mL	
				10			pH = 3,2
Despejar banho							
Neutralizar	150	Água	35		75	mL	
	1	Formiato de sódio			0,5	g	
	1	Bicarbonato de sódio			0,5	g	
				60			pH = 4,6
Despejar banho							
Lavar	300	Água	25		150	mL	
				10			
Despejar banho							
Recurtir	50	Água	25		25	mL	
	3	Fortan A40			1,50	g	
	2	Fortan SML			1,00	g	
	2	Corilene HLG			1,00	g	
				15			
+							
	3	Inditan RS			1,50	g	
	5	Extrato Mimosa			2,50	g	
	3	Corante		60	1,50	g	
+							
	100	Água	55	30	50	mL	
+							
Fixar	1	Acido fórmico puro			1,00	g	
				45			pH = 3,8
Despejar banho							
Engordurar	150	Água	55		75,0	mL	
	1	Indinol BE			0,50	g	
	3	Indinol EAF			1,50	g	
	2	Indinol LOX			1,00	g	
	6	BA SA-20			3,00	g	
				45			
+							
Fixar	1	Acido fórmico puro			1,00	g	
				30			pH = 3,0
Despejar banho							
Lavar	300	Água	ambiente		150	mL	
				10			
Despejar banho							
Estirar, secar ambiente, amaciar							

**Tabela D.7.** Ensaio de recurtume no qual se utilizou o Torr SA-20 na pele com espessura 1,3 mm (PT)

Wet-blue Dias Ruivo R.H 1,3mm					Data:		09.07.2019	49,55
Ensaio: Torresmos sulfatado 20 %					Massa (gramas)		50	
Operação	%	Produto	Tempª (°C)	Tempo	Quantidade		Controlo	
Lavar	300	Água	35		150	mL		
				10			pH = 3,1	
Despejar banho								
Neutralizar	150	Água	35		75	mL		
	1	Formiato de sódio			0,5	g		
	1	Bicarbonato de sódio			0,5	g		
				60			pH = 4,6	
Despejar banho								
Lavar	300	Água	25		150	mL		
				10				
Despejar banho								
Recurtir	50	Água	25		25	mL		
	3	Fortan A40			1,50	g		
	2	Fortan SML			1,00	g		
	2	Corilene HLG			1,00	g		
				15				
+								
	3	Inditan RS			1,50	g		
	5	Extrato Mimosa			2,50	g		
	3	Corante		60	1,50	g		
+								
	100	Água	55	30	50	mL		
+								
Fixar	1	Acido fórmico puro			1,00	g		
				45			pH = 3,8	
Despejar banho								
Engordurar	150	Água	55		75,0	mL		
	1	Indinol BE			0,50	g		
	3	Indinol EAF			1,50	g		
	2	Indinol LOX			1,00	g		
	6	Torr SA-20			3,00	g		
				45				
+								
Fixar	1	Acido fórmico puro			1,00	g		
				30			pH = 2,7-3,1	
Despejar banho								
Lavar	300	Água	ambiente		150	mL		
				10				
Despejar banho								
Estirar, secar ambiente, amaciar								

Tabela D.8. Ensaio de recurtume no qual se utilizou o AO SA-20 na pele com espessura 1,3 mm (PT)

Wet-blue Dias Ruivo R.H 1,3mm Ensaio: AO sulfatado 20 %					Data: 09.07.2019	
					Massa (gramas) 50	
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo	Quantidade	Controlo
Lavar	300	Água	35		150	mL
				10		pH = 3,1
Despejar banho						
Neutralizar	150	Água	35		75	mL
	1	Formiato de sódio			0,5	g
	1	Bicarbonato de sódio			0,5	g
				60		pH = 4,6
Despejar banho						
Lavar	300	Água	25		150	mL
				10		
Despejar banho						
Recurtir	50	Água	25		25	mL
	3	Fortan A40			1,50	g
	2	Fortan SML			1,00	g
	2	Corilene HLG			1,00	g
				15		
+						
	3	Inditan RS			1,50	g
	5	Extrato Mimosa			2,50	g
	3	Corante		60	1,50	g
+						
	100	Água	55	30	50	mL
+						
Fixar	1	Acido fórmico puro			1,00	g
				45		pH = 3,8
Despejar banho						
Engordurar	150	Água	55		75,0	mL
	1	Indinol BE			0,50	g
	3	Indinol EAF			1,50	g
	2	Indinol LOX			1,00	g
	6	AO SA-20			3,00	g
				45		
+						
Fixar	1	Acido fórmico puro			1,00	g
				30		pH = 2,7-3,1
Despejar banho						
Lavar	300	Água	ambiente		150	mL
				10		
Despejar banho						
Estirar, secar ambiente, amaciar						

49,81

Tabela D.9. Ensaio de recurtume no qual se utilizou o Torr SA-10 na pele com espessura 1,3 mm (PT)

Wet-blue Dias Ruivo R.H 1,3mm					Data: 12.07.2019		50,05
Ensaio: Torresmos sulfitados 10 %					Massa (gramas) 50		
Operação	%	Produto	Tempª (°C)	Tempo	Quantidade		Controlo
Lavar	300	Água	35		150	mL	
				10			pH = 2,8-3,2
Despejar banho							
Neutralizar	150	Água	35		75	mL	
	1	Formiato de sódio			0,5	g	
	1	Bicarbonato de sódio			0,5	g	
				60			pH = 4,4-4,6
Despejar banho							
Lavar	300	Água	25		150	mL	
				10			
Despejar banho							
Recurtir	50	Água	25		25	mL	
	3	Fortan A40			1,50	g	
	2	Fortan SML			1,00	g	
	2	Corilene HLG			1,00	g	
				15			
+							
	3	Inditan RS			1,50	g	
	5	Extrato Mimosa			2,50	g	
	3	Corante		60	1,50	g	
+							
	100	Água	55	30	50	mL	
+							
Fixar	1	Acido fórmico puro			1,00	g	
				45			pH = 3,0-3,2
Despejar banho							
Engordurar	150	Água	55		75,0	mL	
	1	Indinol BE			0,50	g	
	3	Indinol EAF			1,50	g	
	2	Indinol LOX			1,00	g	
	6	Torr SA-10			3,00	g	
				45			
+							
Fixar	1	Acido fórmico puro			1,00	g	
				30			pH = 2,7-3,1
Despejar banho							
Lavar	300	Água	ambiente		150	mL	
				10			
Despejar banho							
Estirar, secar ambiente, amaciar							

**Tabela D.10.** Ensaio de recurtume no qual se utilizou o AO SA-10 na pele com espessura 1,3 mm (PT)

Wet-blue Dias Ruivo R.H 1,3mm Ensaio: AO sulfatado 10 %					Data: 12.07.2019	
					Massa (gramas) 50	
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo	Quantidade	Controlo
Lavar	300	Água	35		150	mL
				10		pH = 2,8-3,2
Despejar banho						
Neutralizar	150	Água	35		75	mL
	1	Formiato de sódio			0,5	g
	1	Bicarbonato de sódio			0,5	g
				60		pH = 4,4-4,6
Despejar banho						
Lavar	300	Água	25		150	mL
				10		
Despejar banho						
Recurtir	50	Água	25		25	mL
	3	Fortan A40			1,50	g
	2	Fortan SML			1,00	g
	2	Corilene HLG			1,00	g
				15		
+						
	3	Inditan RS			1,50	g
	5	Extrato Mimosa			2,50	g
	3	Corante		60	1,50	g
+						
	100	Água	55	30	50	mL
+						
Fixar	1	Acido fórmico puro			1,00	g
				45		pH = 3,0-3,2
Despejar banho						
Engordurar	150	Água	55		75,0	mL
	1	Indinol BE			0,50	g
	3	Indinol EAF			1,50	g
	2	Indinol LOX			1,00	g
	6	AO SA-10			3,00	g
				45		
+						
Fixar	1	Acido fórmico puro			1,00	g
				30		pH = 2,7-3,0
Despejar banho						
Lavar	300	Água	ambiente		150	mL
				10		
Despejar banho						
Estirar, secar ambiente, amaciar						

48,99



## • D.2. Aplicação das gorduras sulfatadas

### • D.2.1. *Wet-blue* Dias Ruivo R.H 1,3 mm (PT)

Tabela D.11. Ensaio de recurtume no qual se utilizou o BA SI-22 (c/ peróxido) na pele com espessura 1,3 mm (PT)

49,69

Wet-blue Dias Ruivo R.H 1,3mm (PT)					Data: 12.07.2019	
Ensaio: B. Azeitona sulfitado 22 % (c/peróxido)					Massa (gramas) 50	
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo	Quantidade	Controlo
Lavar	300	Água	35		150	mL
				10		pH = 3,5
Despejar banho						
Neutralizar	150	Água	35		75	mL
	1	Formiato de sódio			0,5	g
	1	Bicarbonato de sódio			0,5	g
				60		pH = 4,5-5,2
Despejar banho						
Lavar	300	Água	25		150	mL
				10		
Despejar banho						
Recurtir	50	Água	25		25	mL
	3	Fortan A40			1,50	g
	2	Fortan SML			1,00	g
	2	Corilene HLG			1,00	g
				15		
+						
	3	Inditan RS			1,50	g
	5	Extrato Mimosa			2,50	g
	3	Corante		60	1,50	g
+						
	100	Água	55	30	50	mL
+						
Fixar	1	Acido fórmico puro			1,00	g
				45		pH = 3,5-3,7
Despejar banho						
Engordurar	150	Água	55		75,0	mL
	1	Indinol BE			0,50	g
	3	BA SI-22 (c/perox)			1,50	g
	2	Indinol LOX			1,00	g
	6	Indinol HS			3,00	g
				45		
+						
Fixar	1	Acido fórmico puro			1,00	g
				30		pH = 3,2
Despejar banho						
Lavar	300	Água	ambiente		150	mL
				10		
Despejar banho						
Estirar, secar ambiente, amaciar						

**Tabela D.12.** Ensaio de recurtume no qual se utilizou o Torr SI-22 (c/ peróxido) na pele com espessura 1,3 mm (PT)

Wet-blue Dias Ruivo R.H 1,3 mm (PT)					Data: 19.07.2019	
Ensaio: Torresmos sulfitado 22 % (c/peróxido)					Massa (gramas) 50	
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo	Quantidade	Controlo
Lavar	300	Água	35		150	mL
				10		pH = 3,3
Despejar banho						
Neutralizar	150	Água	35		75	mL
	1	Formiato de sódio			0,5	g
	1	Bicarbonato de sódio			0,5	g
				60		pH = 5,2
Despejar banho						
Lavar	300	Água	25		150	mL
				10		
Despejar banho						
Recurtir	50	Água	25		25	mL
	3	Fortan A40			1,50	g
	2	Fortan SML			1,00	g
	2	Corilene HLG			1,00	g
				15		
+						
	3	Inditan RS			1,50	g
	5	Extrato Mimosa			2,50	g
	3	Corante		60	1,50	g
+						
	100	Água	55	30	50	mL
+						
Fixar	1	Acido fórmico puro			1,00	g
				45		pH = 3,5
Despejar banho						
Engordurar	150	Água	55		75,0	mL
	1	Indinol BE			0,50	g
	3	Torr SI-22 (c/perox)			1,50	g
	2	Indinol LOX			1,00	g
	6	Indinol HS			3,00	g
				45		
+						
Fixar	1	Acido fórmico puro			1,00	g
				30		pH = 3,2
Despejar banho						
Lavar	300	Água	ambiente		150	mL
				10		
Despejar banho						
Estirar, secar ambiente, amaciar						

50,20

**Tabela D.13.** Ensaio de recurtume no qual se utilizou o AO SI-22 (c/ peróxido) na pele com espessura 1,3 mm (PT)

Wet-blue Dias Ruivo R.H 1,3mm (PT)					Data: 12.07.2019	
Ensaio: AO sulfitado 22 % (c/peróxido)					Massa (gramas) 50	
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo	Quantidade	Controlo
Lavar	300	Água	35		150	mL
				10		pH = 3,2
Despejar banho						
Neutralizar	150	Água	35		75	mL
	1	Formiato de sódio			0,5	g
	1	Bicarbonato de sódio			0,5	g
				60		pH = 4,9
Despejar banho						
Lavar	300	Água	25		150	mL
				10		
Despejar banho						
Recurtir	50	Água	25		25	mL
	3	Fortan A40			1,50	g
	2	Fortan SML			1,00	g
	2	Corilene HLG			1,00	g
				15		
+						
	3	Inditan RS			1,50	g
	5	Extrato Mimosa			2,50	g
	3	Corante		60	1,50	g
+						
	100	Água	55	30	50	mL
+						
Fixar	1	Acido fórmico puro			1,00	g
				45		pH = 3,5
Despejar banho						
Engordurar	150	Água	55		75,0	mL
	1	Indinol BE			0,50	g
	3	AO SI-22 (C/perox)			1,50	g
	2	Indinol LOX			1,00	g
	6	Indinol HS			3,00	g
				45		
+						
Fixar	1	Acido fórmico puro			1,00	g
				30		pH = 3,2
Despejar banho						
Lavar	300	Água	ambiente		150	mL
				10		
Despejar banho						
Estirar, secar ambiente, amaciar						

49,46

• D.2.2. *Wet-blue* Dias Ruivo R.H 1,3 mm (ES)

Tabela D.14. Ensaio de recurtume no qual se utilizou o Padrão na pele DR com espessura 1,3 mm (ES)

Wet-blue Dias Ruivo R.H 1,3mm (PT)					Data: 24.09.2019	
Ensaio: Padrão					Massa (gramas) 50	
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo	Quantidade	Controlo
Lavar	300	Água	35		150	mL
				10		pH = 4,0
Despejar banho						
Neutralizar	150	Água	35		75	mL
	1	Formiato de sódio			0,5	g
	1	Bicarbonato de sódio			0,5	g
				60		pH = 5,2
Despejar banho						
Lavar	300	Água	25		150	mL
				10		
Despejar banho						
Recurtir	50	Água	25		25	mL
	3	Fortan A40			1,50	g
	2	Fortan SML			1,00	g
	2	Corilene HLG			1,00	g
				15		
+						
	3	Inditan RS			1,50	g
	5	Extrato Mimosa			2,50	g
	3	Corante		60	1,50	g
+						
	100	Água	55	30	50	mL
+						
Fixar	1	Acido fórmico puro			1,00	g
				45		pH = 3,9
Despejar banho						
Engordurar	150	Água	55		75,0	mL
	1	Indinol BE			0,50	g
	3	Indinol EAF			1,50	g
	2	Indinol LOX			1,00	g
	8	Indinol HS			4,00	g
				45		
+						
Fixar	1	Acido fórmico puro			1,00	g
				30		pH = 3,2
Despejar banho						
Lavar	300	Água	ambiente		150	mL
				10		
Despejar banho						
Estirar, secar ambiente, amaciar						

49,78

**Tabela D.15.** Ensaio de recurtume no qual se utilizou o AO SI-5 (s/peróxido) na pele DR com espessura 1,3 mm (ES)

Wet-blue Dias Ruivo R.H 1,3mm (ES)					Data: 24.09.2019	
Ensaio: AO sulfitado 5 % (s/peróxido)					Massa (gramas) 50	
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo	Quantidade	Controlo
Lavar	300	Água	35		150	mL
				10		pH = 4,2
Despejar banho						
Neutralizar	150	Água	35		75	mL
	1	Formiato de sódio			0,5	g
	1	Bicarbonato de sódio			0,5	g
				60		pH = 5,7
Despejar banho						
Lavar	300	Água	25		150	mL
				10		
Despejar banho						
Recurtir	50	Água	25		25	mL
	3	Fortan A40			1,50	g
	2	Fortan SML			1,00	g
	2	Corilene HLG			1,00	g
				15		
+						
	3	Inditan RS			1,50	g
	5	Extrato Mimosa			2,50	g
	3	Corante		60	1,50	g
+						
	100	Água	55	30	50	mL
+						
Fixar	1	Acido fórmico puro			1,00	g
				45		pH = 3,9
Despejar banho						
Engordurar	150	Água	55		75,0	mL
	1	Indinol BE			0,50	g
	3	AO SI-5 (s/perox)			1,50	g
	2	Indinol LOX			1,00	g
	8	Indinol HS			4,00	g
				45		
+						
Fixar	1	Acido fórmico puro			1,00	g
				30		pH = 3,2
Despejar banho						
Lavar	300	Água	ambiente		150	mL
				10		
Despejar banho						
Estirar, secar ambiente, amaciar						

49,98

**Tabela D.16.** Ensaio de recurtume no qual se utilizou o AO SI-15 (s/peróxido) na pele DR com espessura 1,3 mm (ES)

50,14

Wet-blue Dias Ruivo R.H 1,3mm (ES)					Data: 24.09.2019	
Ensaio: AO sulfitado 15 % (s/peróxido)					Massa (gramas) 50	
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo	Quantidade	Controlo
Lavar	300	Água	35		150	mL
				10		pH = 3,9-4,2
Despejar banho						
Neutralizar	150	Água	35		75	mL
	1	Formiato de sódio			0,5	g
	1	Bicarbonato de sódio			0,5	g
				60		pH = 5,2
Despejar banho						
Lavar	300	Água	25		150	mL
				10		
Despejar banho						
Recurtir	50	Água	25		25	mL
	3	Fortan A40			1,50	g
	2	Fortan SML			1,00	g
	2	Corilene HLG			1,00	g
				15		
+						
	3	Inditan RS			1,50	g
	5	Extrato Mimosa			2,50	g
	3	Corante		60	1,50	g
+						
	100	Água	55	30	50	mL
+						
Fixar	1	Acido fórmico puro			1,00	g
				45		pH = 3,6
Despejar banho						
Engordurar	150	Água	55		75,0	mL
	1	Indinol BE			0,50	g
	3	AO SI-15 (s/perox)			1,50	g
	2	Indinol LOX			1,00	g
	8	Indinol HS			4,00	g
				45		
+						
Fixar	1	Acido fórmico puro			1,00	g
				30		pH = 3,0
Despejar banho						
Lavar	300	Água	ambiente		150	mL
				10		
Despejar banho						
Estirar, secar ambiente, amaciar						

**Tabela D.17.** Ensaio de recurtume no qual se utilizou o AO SI-22 (s/peróxido) na pele DR com espessura 1,3 mm (ES)

Wet-blue Dias Ruivo R.H 1,3mm (ES)					Data: 25.09.2019		50,00
Ensaio: AO sulfitado 22 % (s/peróxido)					Massa (gramas) 50		
Operação	%	Produto	Tempª (°C)	Tempo	Quantidade		Controlo
Lavar	300	Água	35		150	mL	
				10			pH = 3,9
Despejar banho							
Neutralizar	150	Água	35		75	mL	
	1	Formiato de sódio			0,5	g	
	1	Bicarbonato de sódio			0,5	g	
				60			pH = 5,5
Despejar banho							
Lavar	300	Água	25		150	mL	
				10			
Despejar banho							
Recurtir	50	Água	25		25	mL	
	3	Fortan A40			1,50	g	
	2	Fortan SML			1,00	g	
	2	Corilene HLG			1,00	g	
				15			
+							
	3	Inditan RS			1,50	g	
	5	Extrato Mimosa			2,50	g	
	3	Corante		60	1,50	g	
+							
	100	Água	55	30	50	mL	
+							
Fixar	1	Acido fórmico puro			1,00	g	
				45			pH = 3,5
Despejar banho							
Engordurar	150	Água	55		75,0	mL	
	1	Indinol BE			0,50	g	
	3	AO SI-22 (s/perox)			1,50	g	
	2	Indinol LOX			1,00	g	
	8	Indinol HS			4,00	g	
				45			
+							
Fixar	1	Acido fórmico puro			1,00	g	
				30			pH = 3,2
Despejar banho							
Lavar	300	Água	ambiente		150	mL	
				10			
Despejar banho							
Estirar, secar ambiente, amaciar							

**Tabela D.18.** Ensaio de recurtume no qual se utilizou o BA SI-5 (s/peróxido) na pele DR com espessura 1,3 mm (ES)

Wet-blue Dias Ruivo R.H 1,3mm (ES)					Data: 25.09.2019	
Ensaio: BA sulfitado 5 % (s/peróxido)					Massa (gramas) 50	
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo	Quantidade	Controlo
Lavar	300	Água	35		150	mL
				10		pH = 4,0
Despejar banho						
Neutralizar	150	Água	35		75	mL
	1	Formiato de sódio			0,5	g
	1	Bicarbonato de sódio			0,5	g
				60		pH = 5,2
Despejar banho						
Lavar	300	Água	25		150	mL
				10		
Despejar banho						
Recurtir	50	Água	25		25	mL
	3	Fortan A40			1,50	g
	2	Fortan SML			1,00	g
	2	Corilene HLG			1,00	g
				15		
+						
	3	Inditan RS			1,50	g
	5	Extrato Mimosa			2,50	g
	3	Corante		60	1,50	g
+						
	100	Água	55	30	50	mL
+						
Fixar	1	Acido fórmico puro			1,00	g
				45		pH = 3,8
Despejar banho						
Engordurar	150	Água	55		75,0	mL
	1	Indinol BE			0,50	g
	3	BA SI-5 (s/perox)			1,50	g
	2	Indinol LOX			1,00	g
	8	Indinol HS			4,00	g
				45		
+						
Fixar	1	Acido fórmico puro			1,00	g
				30		pH = 3,2
Despejar banho						
Lavar	300	Água	ambiente		150	mL
				10		
Despejar banho						
Estirar, secar ambiente, amaciar						

50,12



**Tabela D.19.** Ensaio de recurtume no qual se utilizou o Torr SI-5 (s/peróxido) na pele DR com espessura 1,3 mm (ES)

Wet-blue Dias Ruivo R.H 1,3mm (ES)					Data: 25.09.2019	
Ensaio: Torr sulfitado 5 % (s/peróxido)					Massa (gramas) 50	
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo	Quantidade	Controlo
Lavar	300	Água	35		150	mL
				10		pH = 4,2
Despejar banho						
Neutralizar	150	Água	35		75	mL
	1	Formiato de sódio			0,5	g
	1	Bicarbonato de sódio			0,5	g
				60		pH = 5,5
Despejar banho						
Lavar	300	Água	25		150	mL
				10		
Despejar banho						
Recurtir	50	Água	25		25	mL
	3	Fortan A40			1,50	g
	2	Fortan SML			1,00	g
	2	Corilene HLG			1,00	g
				15		
+						
	3	Inditan RS			1,50	g
	5	Extrato Mimosa			2,50	g
	3	Corante		60	1,50	g
+						
	100	Água	55	30	50	mL
+						
Fixar	1	Acido fórmico puro			1,00	g
				45		pH = 3,5
Despejar banho						
Engordurar	150	Água	55		75,0	mL
	1	Indinol BE			0,50	g
	3	Torr SI-5 (s/perox)			1,50	g
	2	Indinol LOX			1,00	g
	8	Indinol HS			4,00	g
				45		
+						
Fixar	1	Acido fórmico puro			1,00	g
				30		pH = 3,2
Despejar banho						
Lavar	300	Água	ambiente		150	mL
				10		
Despejar banho						
Estirar, secar ambiente, amaciar						

50,12

**Tabela D.20.** Ensaio de recurtume no qual se utilizou o BA SI-15 (s/peróxido) na pele DR com espessura 1,3 mm (ES)

49,89

Wet-blue Dias Ruivo R.H 1,3mm (ES)					Data: 26.09.2019	
Ensaio: BA sulfitado 15 % (s/peróxido)					Massa (gramas) 50	
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo	Quantidade	Controlo
Lavar	300	Água	35		150	mL
				10		pH = 3,9
Despejar banho						
Neutralizar	150	Água	35		75	mL
	1	Formiato de sódio			0,5	g
	1	Bicarbonato de sódio			0,5	g
				60		pH = 5,7
Despejar banho						
Lavar	300	Água	25		150	mL
				10		
Despejar banho						
Recurtir	50	Água	25		25	mL
	3	Fortan A40			1,50	g
	2	Fortan SML			1,00	g
	2	Corilene HLG			1,00	g
				15		
+						
	3	Inditan RS			1,50	g
	5	Extrato Mimosa			2,50	g
	3	Corante		60	1,50	g
+						
	100	Água	55	30	50	mL
+						
Fixar	1	Acido fórmico puro			1,00	g
				45		pH = 3,5
Despejar banho						
Engordurar	150	Água	55		75,0	mL
	1	Indinol BE			0,50	g
	3	BA SI-15 (s/perox)			1,50	g
	2	Indinol LOX			1,00	g
	8	Indinol HS			4,00	g
				45		
+						
Fixar	1	Acido fórmico puro			1,00	g
				30		pH = 3,2
Despejar banho						
Lavar	300	Água	ambiente		150	mL
				10		
Despejar banho						
Estirar, secar ambiente, amaciar						

Tabela D.21. Ensaio de recurtume no qual se utilizou o Torr SI-15 (s/peróxido) na pele DR com espessura 1,3 mm (ES)

Wet-blue Dias Ruivo R.H 1,3mm (ES)					Data: 26.09.2019		
Ensaio: Torr sulfitado 15 % (s/peróxido)					Massa (gramas) 50		
Operação	%	Produto	Tempª (°C)	Tempo	Quantidade		Controlo
Lavar	300	Água	35		150	mL	
				10			pH = 4,2
Despejar banho							
Neutralizar	150	Água	35		75	mL	
	1	Formiato de sódio			0,5	g	
	1	Bicarbonato de sódio			0,5	g	
				60			pH = 5,5
Despejar banho							
Lavar	300	Água	25		150	mL	
				10			
Despejar banho							
Recurtir	50	Água	25		25	mL	
	3	Fortan A40			1,50	g	
	2	Fortan SML			1,00	g	
	2	Corilene HLG			1,00	g	
				15			
+							
	3	Inditan RS			1,50	g	
	5	Extrato Mimosa			2,50	g	
	3	Corante		60	1,50	g	
+							
	100	Água	55	30	50	mL	
+							
Fixar	1	Acido fórmico puro			1,00	g	
				45			pH = 3,2
Despejar banho							
Engordurar	150	Água	55		75,0	mL	
	1	Indinol BE			0,50	g	
	3	Torr SI-15 (s/perox)			1,50	g	
	2	Indinol LOX			1,00	g	
	8	Indinol HS			4,00	g	
				45			
+							
Fixar	1	Acido fórmico puro			1,00	g	
				30			pH = 3,0
Despejar banho							
Lavar	300	Água	ambiente		150	mL	
				10			
Despejar banho							
Estirar, secar ambiente, amaciar							

Tabela D.22. Ensaio de recurtume no qual se utilizou o Torr SI-15 (c/peróxido) na pele DR com espessura 1,3 mm (ES)

Wet-blue Dias Ruivo R.H 1,3mm (ES)					Data: 26.09.2019	
Ensaio: Torr sulfitado 15 % (x/peróxido)					Massa (gramas) 50	
Operação	%	Produto	Temp <sup>a</sup> (°C)	Tempo	Quantidade	Controlo
Lavar	300	Água	35		150	mL
				10		pH = 4,0
Despejar banho						
Neutralizar	150	Água	35		75	mL
	1	Formiato de sódio			0,5	g
	1	Bicarbonato de sódio			0,5	g
				60		pH = 5,5
Despejar banho						
Lavar	300	Água	25		150	mL
				10		
Despejar banho						
Recurtir	50	Água	25		25	mL
	3	Fortan A40			1,50	g
	2	Fortan SML			1,00	g
	2	Corilene HLG			1,00	g
				15		
+						
	3	Inditan RS			1,50	g
	5	Extrato Mimosa			2,50	g
	3	Corante		60	1,50	g
+						
	100	Água	55	30	50	mL
+						
Fixar	1	Acido fórmico puro			1,00	g
				45		pH = 3,2
Despejar banho						
Engordurar	150	Água	55		75,0	mL
	1	Indinol BE			0,50	g
	3	Torr SI-15 (c/perox)			1,50	g
	2	Indinol LOX			1,00	g
	8	Indinol HS			4,00	g
				45		
+						
Fixar	1	Acido fórmico puro			1,00	g
				30		pH = 3,0
Despejar banho						
Lavar	300	Água	ambiente		150	mL
				10		
Despejar banho						
Estirar, secar ambiente, amaciar						

49,73